

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-212348

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl.

C08L 23/10  
C08L 23/08  
C08L 53/00  
// C08J 5/18

(21)Application number : 11-013981

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 22.01.1999

(72)Inventor : MORIYA SATORU  
YAMAGUCHI MASAYOSHI  
MATSUNAGA SHINYA  
YAMASHITA MASAHIRO

## (54) POLYPROPYLENE COMPOSITION AND MOLDED FORM THEREOF

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polypropylene composition with excellent moldability and capable of giving molded forms including highly transparent films by specifying the frequency dependency of its viscoelastic loss tangent.

**SOLUTION:** This polypropylene composition is such one as to be  $\geq 3.5$  in the D-value calculated using the formula based on loss tangents  $\tan \delta_{0.05}$  and  $\tan \delta_{10}$  measured at frequencies of 0.05 rad/s and 10 rad/s at 230° C under a constant strain using a melt viscoelastometer, respectively, and the above-mentioned frequencies.

This composition comprises 0.1-50 wt.% of ultra-high molecular weight syndiotactic polypropylene with an intrinsic viscosity  $[\eta]$  (135° C, in decahydronaphthalene) of 4.0-20 dL/g, propylene chain pentad syndiotacticity (rrrr fraction) determined by <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy of  $\geq 0.5$  and weight-average molecular weight (MW) of 550,000-3,000,000 and 50-99.5 wt.% of a syndiotactic polypropylene 0.17-3.7 dL/g in  $[\eta]$ ,  $\geq 0.5$  in rrrr fraction and 10,000-500,000 in MW.

$$D = \frac{\log(10.05) - \log(10)}{\log(\tan \delta_{0.05}) - \log(\tan \delta_{10})}$$

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] The polypropylene constituent characterized by loss tangent  $\tan \delta_{0.05}$  measured by the frequency of 0.05 rads / sec, and 10 rad/sec by the melting viscoelasticity measuring device under the temperature of 230 degrees C and fixed distortion and  $\tan \delta_{10}$ , and the D value calculated by the following formula (I) from this loss tangent test frequency being 3.5 or more.

[Equation 1]

$$D = \left| \frac{\log(0.05) - \log(10)}{\log(\tan \delta_{0.05}) - \log(\tan \delta_{10})} \right| \dots (I)$$

[Claim 2] The limiting viscosity  $[\eta]$  measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 4.0 - 20 dl/g. The pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of the propylene chain searched for by measurement of a  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum is 0.5 or more. 0.1 - 50 % of the weight of ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 550,000-3,000,000. The limiting viscosity  $[\eta]$  measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 0.17 - 3.7 dl/g. The pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of the propylene chain searched for by measurement of a  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum is 0.5 or more. The polypropylene constituent according to claim 1 characterized by coming to contain 50 - 99.9 % of the weight of syndiotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 10,000-500,000.

[Claim 3] The limiting viscosity  $[\eta]$  measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 4.0 - 20 dl/g. The pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of the propylene chain searched for by measurement of a  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum is 0.5 or more. 0.1 - 50 % of the weight of ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 550,000-3,000,000. The limiting viscosity  $[\eta]$  measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 0.15 - 3.2 dl/g. The pentad AISO tacticity (mmmm molar fraction) of the propylene chain searched for by measurement of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum is 0.8 or more. The polypropylene constituent according to claim 1 characterized by coming to contain with 50 - 99.9 % of the weight of isotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 10,000-550,000.

[Claim 4] The limiting viscosity  $[\eta]$  measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 3.5 - 20 dl/g. The pentad AISO tacticity (mmmm molar fraction) of the propylene chain searched for by measurement of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum is 0.8 or more. 0.1 - 50 % of the weight of ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 650,000-3,000,000. The limiting viscosity  $[\eta]$  measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 0.17 - 3.7 dl/g. The pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of the propylene chain searched for by measurement of a  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum is 0.5 or more. The polypropylene constituent according to claim 1 characterized by coming to contain with 50 - 99.9 % of the weight of syndiotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 10,000-500,000.

[Claim 5] Said ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene is a propylene and 40 or

less % of the weight of other alpha. - Polypropylene constituent according to claim 2 or 3 characterized by being a copolymer with an olefin.

[Claim 6] Said ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene is a propylene and 40 or less % of the weight of other alpha. - Polypropylene constituent according to claim 4 characterized by being a copolymer with an olefin.

[Claim 7] Said syndiotactic polypropylene is a propylene and 40 or less % of the weight of other alpha. - Polypropylene constituent according to claim 2 or 4 characterized by being a copolymer with an olefin.

[Claim 8] Said isotactic polypropylene is a propylene and 40 or less % of the weight of other alpha. - Polypropylene constituent according to claim 3 characterized by being a copolymer with an olefin.

[Claim 9] The polypropylene constituent according to claim 1 to 8 characterized by containing one or more sorts of elastomers.

[Claim 10] Said elastomer is ethylene and alpha. - Polypropylene constituent according to claim 9 characterized by being olefin random-copolymer (A), aromatic hydrocarbon system block-copolymer (B by which hydrogenation may be carried out) ethylene, an alpha olefin block-copolymer (C) ethylene diene copolymer (D), and at least one sort of copolymers chosen from an ethylene trien copolymer (E).

[Claim 11] The Plastic solid characterized by consisting of a polypropylene constituent according to claim 1 to 10.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[Field of the Invention] This invention relates to the polypropylene constituent which can fabricate the Plastic solid excellent in transparency especially a film thru/or a sheet, and its Plastic solid while it is excellent in a moldability especially a calender moldability, extrusion-molding nature, and blow molding nature in more detail about a polypropylene constituent and its Plastic solid.

[0002]

[Background of the Invention] Since polypropylene can offer the Plastic solid excellent also in thermal resistance and chemical resistance while it is lightweight and excellent in fabricating-operation nature, it is widely used for the application of a packing material, household-electric-appliances device components, autoparts, building materials, etc. The film fabricated from isotactic polypropylene especially is cheap, and is widely used for various kinds of wrapping from excelling in transparency, rigidity, moisture resistance, and thermal resistance. When it was going to acquire sufficient transparency which does not spoil the appearance of contents as wrapping since transparency and flexibility fall while its thickness of a film increases among this isotactic polypropylene film, although especially a propylene ethylene random-copolymer film is excellent in transparency for example, about 60 micrometers of the thickness of a film were a limitation. Therefore, manufacture of the polypropylene film of the thick material which was excellent with transparency and flexibility was difficult.

[0003] On the other hand, it was discovered in recent years by using the catalyst which consists of a transition metal catalyst which has an unsymmetrical ligand, and aluminoxane by J.A.Ewen and others that high polypropylene of tacticity with which pentad syndiotacticity exceeds 0.7 is obtained (J. Am.Chem.Soc., 1988 and 110, 6255-6256). Since this syndiotactic polypropylene is further excellent in transparency and flexibility and excellent also in surface gloss compared with conventional isotactic polypropylene, the application as transparence and an elasticity film is expected. The conventional shaping approach, for example, T-die extrusion method, and conventional water-cooled inflation-molding method (JP,3-81130,A) of an isotactic polypropylene film can be applied, and this syndiotactic polypropylene can also apply the very difficult calender fabricating method in isotactic polypropylene.

[0004] Compared with the film with which the film obtained by carrying out the fabricating operation of this syndiotactic polypropylene for example, by T-die extrusion method is obtained from isotactic polypropylene, since the properties, such as transparency and flexibility, are good, that application is expected.

[0005] However, compared with isotactic polypropylene, syndiotactic polypropylene had the slow crystallization rate, and moreover, since degree of crystallinity was low, in T-die extrusion method, a film tended to coil around the cooling roller and it was inferior to film workability in it compared with isotactic polypropylene. Moreover, the film obtained by carrying out calender shaping was still inadequate in respect of flexibility, although comparatively good transparency was acquired.

[0006] The polypropylene regin constituent which can fabricate the polypropylene film thru/or sheet which solved the above problems, was excellent in the moldability, and was excellent in transparency and flexibility is indicated by JP,8-109292,A. The syndiotactic pentad fraction by

which the polypropylene resin constituent currently indicated by this official report is measured by <sup>13</sup>C-NMR consists of 0.5 or more syndiotactic polypropylene 95 – the 30 weight sections, and the ethylene octene copolymer 5 – 70 weight sections.

[0007] However, it was not able to be said that a package application of the film fabricated from the polypropylene resin constituent currently indicated by this JP,8-109292,A as which an advanced moldability is required especially was not necessarily enough as a moldability.

[0008] Therefore, compared with the conventional polypropylene constituent, an appearance of the polypropylene constituent excellent in the moldability which can manufacture the Plastic solid of the film which was excellent with transparency, and its Plastic solid is desired.

[0009] In addition, it excels in mechanical properties, such as rigidity, thermal resistance, a sex with a blemish-proof, and shock resistance, and to JP,8-3223,A, a fluidity is good and polypropylene with a good moldability is indicated. (a) weight average molecular weight which measured this polypropylene with gel permeation chromatography (GPC) is 1,200,000–2 million, (b) molecular weight distributions (Mw/Mn) are 30–70, and molecular weight contains [ (c) molecular weight ] less than 100,000 low-molecular-weight-polypropylene component 20 to 50% of the weight, including the 5 million or more amount polypropylene components of macromolecules seven to 15% of the weight. This polypropylene can be obtained by preparing the amount polypropylene component of macromolecules first, and subsequently preparing a low-molecular-weight-polypropylene component under existence of for example, a titanium system catalyst.

[0010] Moreover, the propylene polymer constituent with a good fluidity which can provide JP,9-31299,A with the Plastic solid excellent in mechanical properties, such as rigidity, surface hardness, and shock resistance, is indicated. This propylene polymer constituent consists of an ethylene-propylene block-copolymer component whose ethylene content is 0.3 – 10 % of the weight, and an amount propylene polymer component of macromolecules whose isotactic pentad molar fraction is 0.90 or more, in a total presentation, the rate of a with a molecular weight of 5. million or more polymer is [ the rate of a with 1 – 10 % of the weight and a molecular weight of 10000 or less polymer ] 10 or less % of the weight, and its melt flow rates are 0.3–50g / 10 minutes.

[0011]

[Objects of the Invention] This invention tends to solve the problem accompanying the above conventional techniques, and aims at offering the polypropylene constituent excellent in the moldability which can manufacture the Plastic solid of the film excellent in transparency etc., and its Plastic solid compared with the conventional polypropylene constituent.

[0012]

[Summary of the Invention] The polypropylene constituent concerning this invention is characterized by loss tangent  $\tan \delta_{0.05}$  measured by the frequency of 0.05 rads / sec, and 10 rad/sec by the melting viscoelasticity measuring device under the temperature of 230 degrees C and fixed distortion and  $\tan \delta_{10}$ , and the D value calculated by the following formula (I) from this loss tangent test frequency being 3.5 or more.

[0013]

[Equation 2]

$$D = \left| \frac{\log (0.05) - \log (10)}{\log (\tan \delta_{0.05}) - \log (\tan \delta_{10})} \right| \dots (I)$$

[0014] Specifically, as for the polypropylene constituent concerning this invention whose above-mentioned D value is 3.5 or more, the following constituents are mentioned.

(1) The limiting viscosity [ $\eta$ ] measured in 135 degree-C decahydronaphthalene is 4.0 – 20 dl/g, and it is measurement of <sup>13</sup>C-NMR spectrum. The pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of the propylene chain searched for is 0.5 or more. 0.1 – 50 % of the weight of ultrahigh-molecular-

weight syndiotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 550,000–3,000,000, The limiting viscosity  $[\eta]$  measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 0.17 – 3.7 dl/g. The pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of the propylene chain searched for by measurement of a  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum is 0.5 or more. The polypropylene constituent which comes to contain 50 – 99.9 % of the weight of syndiotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 10,000–500,000.

(2) The limiting viscosity  $[\eta]$  measured in 135 degree-C decahydronaphthalene is 4.0 – 20 dl/g, and it is measurement of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum. The pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of the propylene chain searched for is 0.5 or more. 0.1 – 50 % of the weight of ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 550,000–3,000,000, The limiting viscosity  $[\eta]$  measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 0.15 – 3.2 dl/g. The pentad AISO tacticity (mmmm molar fraction) of the propylene chain searched for by measurement of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum is 0.8 or more. 50 – 99.9 % of the weight of isotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 10,000–550,000, the polypropylene constituent which it comes to contain.

(3) The limiting viscosity  $[\eta]$  measured in 135 degree-C decahydronaphthalene is 3.5 – 20 dl/g, and it is measurement of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum. The pentad AISO tacticity (mmmm molar fraction) of the propylene chain searched for is 0.8 or more. 0.1 – 50 % of the weight of ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 650,000–3,000,000, The limiting viscosity  $[\eta]$  measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 0.17 – 3.7 dl/g. The pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of the propylene chain searched for by measurement of a  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum is 0.5 or more. 50 – 99.9 % of the weight of syndiotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 10,000–500,000, the polypropylene constituent which it comes to contain.

[0015] Ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene, ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene, the aforementioned amount syndiotactic polypropylene of giant molecules, and the aforementioned amount isotactic polypropylene of giant molecules may be gay polypropylene, and are a propylene and 40 or less % of the weight of other alpha. – You may be a copolymer with an olefin.

[0016] The polypropylene constituent concerning this invention may contain one or more sorts of elastomers. As such an elastomer, they are ethylene and alpha. – An olefin random copolymer (A), the aromatic hydrocarbon system block copolymer (B) by which hydrogenation may be carried out, ethylene and alpha – An olefin block-copolymer (C) ethylene diene copolymer (D) and at least one sort of copolymers chosen from an ethylene trien copolymer (E) are desirable.

[0017] The Plastic solid concerning this invention consists of a polypropylene constituent concerning above this inventions.

[0018]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, the polypropylene constituent concerning this invention and its Plastic solid are explained concretely.

[0019] The D value asked for the polypropylene constituent concerning polypropylene constituent this invention by the following formula (I) from loss tangent  $\tan\delta_{0.05}$  measured by the frequency of 0.05 rads / sec, and 10 rad/sec by the melting viscoelasticity measuring device under the temperature of 230 degrees C and fixed distortion and  $\tan\delta_{10}$ , and this loss tangent test frequency is five or more still more preferably four or more preferably 3.5 or more.

[0020]

[Equation 3]

$$D = \left| \frac{\log(0.05) - \log(10)}{\log(\tan\delta_{0.05}) - \log(\tan\delta_{10})} \right| \dots (I)$$

[0021] The above-mentioned loss tangent ( $\tan\delta$ ) value is specifically calculated as follows.

Press forming of the polypropylene constituent is carried out at 230 degrees C, and it is fabricated on a disc-like sheet with a thickness [ of 2mm ], and a radius of 12.5mm. this -- a sheet -- using -- melting -- viscoelasticity -- a measuring device (RDS-II by REOMETO Rix Corp.) -- 230 -- degree C -- fixed -- distortion -- the bottom -- a frequency -- 0.05 -- rad/sec -- it can set -- a loss modulus --  $G''$  (MPa) -- and --  $G'$  (MPa) -- a frequency -- ten -- rad/sec -- it can set -- a loss modulus --  $G''$  --  $G'$  -- measuring -- these -- a loss modulus -- from -- each -- a frequency -- it can set -- loss -- a tangent ( $\tan\delta=G''/G'$ ) -- a value -- asking .

[0022] It sets to a polypropylene constituent, and it is thought that there are many contents of the amount component of macromolecules, so that the frequency dependent value D of the viscoelasticity loss tangent under the above fixed distortion is large.

[0023] Specifically, as for the polypropylene constituent concerning this invention whose above-mentioned D value is 3.5 or more, the following constituents are mentioned.

(1) The limiting viscosity [ $\eta$ ] measured in 135 degree-C decahydronaphthalene is 4.0 - 20 dl/g, and it is measurement of 13 C-NMR spectrum. The pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of the propylene chain searched for is 0.5 or more. 0.1 - 50 % of the weight of ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 550,000-3,000,000, The limiting viscosity [ $\eta$ ] measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 0.17 - 3.7 dl/g. The pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of the propylene chain searched for by measurement of a 13C-NMR spectrum is 0.5 or more. The polypropylene constituent which comes to contain 50 - 99.9 % of the weight of syndiotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 10,000-500,000.

(2) The limiting viscosity [ $\eta$ ] measured in 135 degree-C decahydronaphthalene is 4.0 - 20 dl/g, and it is measurement of 13 C-NMR spectrum. The pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of the propylene chain searched for is 0.5 or more. 0.1 - 50 % of the weight of ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 550,000-3,000,000, The limiting viscosity [ $\eta$ ] measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 0.15 - 3.2 dl/g. The pentad AISO tacticity (mmmm molar fraction) of the propylene chain searched for by measurement of 13 C-NMR spectrum is 0.8 or more. 50 - 99.9 % of the weight of isotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 10,000-550,000, the polypropylene constituent which it comes to contain.

(3) The limiting viscosity [ $\eta$ ] measured in 135 degree-C decahydronaphthalene is 3.5 - 20 dl/g, and it is measurement of 13 C-NMR spectrum. The pentad AISO tacticity (mmmm molar fraction) of the propylene chain searched for is 0.8 or more. 0.1 - 50 % of the weight of ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 650,000-3,000,000, The limiting viscosity [ $\eta$ ] measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 0.17 - 3.7 dl/g. The pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of the propylene chain searched for by measurement of a 13C-NMR spectrum is 0.5 or more. 50 - 99.9 % of the weight of syndiotactic polypropylene whose weight average molecular weight ( $M_w$ ) is 10,000-500,000, the polypropylene constituent which it comes to contain.

[0024] The ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene used by the [ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene] above (1) and (2) may be syndiotactic gay polypropylene, and is a propylene and other alpha. - You may be the syndiotactic polypropylene copolymer which is a copolymer with an olefin.

[0025] Other alpha which carries out copolymerization to a propylene - As a desirable example of an olefin, they are ethylene, 1-butene, and the 3-methyl -1. - Olefins, such as a butene, 1-hexene, a vinyl cyclohexene, 1-octene, 1-decene, 1-hexa decene, cyclopentene, and norbornene, hexadiene, OKUTA diene, deca diene, a dicyclopentadiene, 5-ethylidene -2 - Dienes, such as norbornene, are mentioned. Other alpha in a syndiotactic polypropylene copolymer - As for an olefin content, it is preferably desirable that it is 0 - 25 % of the weight still more preferably zero to 30% of the weight 40 or less % of the weight.

[0026] The limiting viscosity [ $\eta$ ] by which the above-mentioned ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene is measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 5 - 14 dl/g preferably 4.0 to 20 dl/g.

[0027] Moreover, the pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of a propylene chain asked for ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene by measurement of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum is 0.75 or more still more preferably 0.7 or more preferably 0.5 or more.

[0028] the ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene used by this invention -- weight average molecular weight ( $M_w$ ) -- 550,000-3,000,000 -- it is 800,000-3,000,000 preferably.

[0029] moreover, the molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ) of ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene -- usually -- 2-8 -- it is 2-5 preferably. Above-mentioned weight average molecular weight and an above-mentioned molecular weight distribution are the value measured and calculated from the gel permeation chromatography (GPC) in 140 degrees C, using O-chlorobenzene as a solvent.

[0030] The above ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene, For example, they are a polymerization or a propylene, and other alpha at independent about a propylene under existence of a catalyst for olefin polymerization which consists of a bridge formation mold transition-metals compound and a co-catalyst which are indicated by JP,2-41303,A, JP,2-41305,A, JP,2-274703,A, JP,2-274704,A, JP,3-179005,A, JP,3-179006,A, and JP,4-69394,A, and which have an unsymmetrical ligand mutually. - It can prepare by carrying out copolymerization of the olefin.

[0031] Any of a slurry polymerization method, a bulk-polymerization method, and a vapor-phase-polymerization method are sufficient as the above-mentioned (\*\*) polymerization method. In the above (1) and the polypropylene constituent of (2), ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene is preferably used at 3 - 20% of the weight of a rate still more preferably one to 30% of the weight 0.1 to 50% of the weight. These polypropylene constituents may blend and prepare each above-mentioned polypropylene manufactured with different curing units with a twin screw extruder, and may prepare it by carrying out feed of the catalyst continuously into curing units, and may prepare by performing successive polymerization using multistage curing units.

[0032] The ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene used by the [ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene] above (3) may be an isotactic polypropylene copolymer which may be isotactic gay polypropylene and is the copolymer of a propylene and other alpha olefins.

[0033] Other alpha which carries out copolymerization to a propylene - As a desirable example of an olefin, they are ethylene, 1-butene, and the 3-methyl -1. - Olefins, such as a butene, 1-hexene, a vinyl cyclohexene, 1-octene, 1-decene, 1-hexa decene, cyclopentene, and norbornene, hexadiene, OKUTA diene, deca diene, a dicyclopentadiene, 5-ethylidene -2 - Dienes, such as norbornene, are mentioned. Other alpha in an isotactic polypropylene copolymer - As for an olefin content, it is preferably desirable that it is 0 - 25 % of the weight still more preferably zero to 30% of the weight 40 or less % of the weight.

[0034] The limiting viscosity [ $\eta$ ] by which the above-mentioned ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene is measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 5 - 14 dl/g still more preferably four to 14 dl/g preferably 3.5 to 20 dl/g.

[0035] Moreover, the pentad AISO tacticity (mmmm molar fraction) of the propylene chain asked for ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene by measurement of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum is 0.90 or more still more preferably 0.85 or more preferably 0.8 or more.

[0036] This pentad AISO tacticity is searched for as peak intensity ratio  $[P_{mmmm}]/[P_w]$  in  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum. Here,  $[P_{mmmm}]$  is the methyl group peak intensity of the 3rd unit eye in isotactic joint 5 chain of a propylene unit, and  $[P_w]$  is the methyl group peak intensity of all propylene units.

[0037] the ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene used by this invention -- weight average molecular weight ( $M_w$ ) -- 650,000-3,000,000 -- it is 800,000-3,000,000 preferably.

[0038] moreover, the molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ) of ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene -- usually -- 2-8 -- it is 3-6 preferably. Above-mentioned weight average molecular weight and an above-mentioned molecular weight distribution are the value measured and calculated from the gel permeation chromatography (GPC) in 140 degrees C, using O-chlorobenzene as a solvent.



[0039] The above ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene is a polymerization or a propylene, and other alpha at independent about a propylene under existence of the catalyst for polypropylene manufacture of high stereoregularity which is indicated by the international disclosure official report of WO 97/No. 45463. - It can prepare by carrying out copolymerization of the olefin. Moreover, before carrying out this polymerization, the so-called precuring may be performed.

[0040] Any of a slurry polymerization method, a bulk-polymerization method, and a vapor-phase-polymerization method are sufficient as the above-mentioned (\*\*) polymerization method. In the polypropylene constituent of the above (3), ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene is preferably used at 3 - 20% of the weight of a rate still more preferably one to 30% of the weight 0.1 to 50% of the weight. This polypropylene constituent may blend and prepare each above-mentioned polypropylene manufactured with different curing units with a twin screw extruder, and may prepare it by carrying out feed of the catalyst continuously into curing units, and may prepare by performing successive polymerization using multistage curing units.

The syndiotactic polypropylene used by the [syndiotactic polypropylene] above (1) and (3) may be syndiotactic gay polypropylene, and is a propylene and other alpha. - You may be the syndiotactic polypropylene copolymer which is a copolymer with an olefin.

[0041] Other alpha which carries out copolymerization to a propylene - As a desirable example of an olefin, they are ethylene, 1-butene, and the 3-methyl -1. - Olefins, such as a butene, 1-hexene, a vinyl cyclohexene, 1-octene, 1-decene, 1-hexa decene, cyclopentene, and norbornene, hexadiene, OKUTA diene, deca diene, a dicyclopentadiene, 5-ethylidene -2 - Dienes, such as norbornene, are mentioned. Other alpha in a syndiotactic polypropylene copolymer - As for an olefin content, it is preferably desirable that it is 0 - 25 % of the weight still more preferably zero to 30% of the weight 40 or less % of the weight.

[0042] The limiting viscosity [eta] by which the above-mentioned syndiotactic polypropylene is measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 1.3 - 3.7 dl/g still more preferably 1.0 to 3.7 dl/g preferably 0.17 to 3.7 dl/g.

[0043] Moreover, the pentad syndiotacticity (rrrr molar fraction) of a propylene chain asked for syndiotactic polypropylene by measurement of 13 C-NMR spectrum is 0.75 or more still more preferably 0.7 or more preferably 0.5 or more.

[0044] the syndiotactic polypropylene used by this invention -- weight average molecular weight (Mw) -- 10,000-500,000 -- desirable -- 100,000-500,000 -- it is 150,000-500,000 still more preferably.

[0045] moreover, the molecular weight distribution (Mw/Mn) of syndiotactic polypropylene -- usually -- 2-8 -- it is 2-5 preferably. Above-mentioned weight average molecular weight and an above-mentioned molecular weight distribution are the value measured and calculated from the gel permeation chromatography (GPC) in 140 degrees C, using O-chlorobenzene as a solvent.

[0046] The above syndiotactic polypropylene, For example, they are a polymerization or a propylene, and other alpha at independent about a propylene under existence of a catalyst for olefin polymerization which consists of a bridge formation mold transition-metals compound and a co-catalyst which are indicated by JP,2-41303,A, JP,2-41305,A, JP,2-274703,A, JP,2-274704,A, JP,3-179005,A, JP,3-179006,A, and JP,4-69394,A, and which have an unsymmetrical ligand mutually. - It can prepare by carrying out copolymerization of the olefin.

[0047] Any of a solution polymerization method, a slurry polymerization method, a bulk-polymerization method, and a vapor-phase-polymerization method are sufficient as the above-mentioned (\*\*) polymerization method. In the above (1) and the polypropylene constituent of (3), syndiotactic polypropylene is preferably used at 80 - 97% of the weight of a rate still more preferably 70 to 99% of the weight 50 to 99.9% of the weight. As mentioned above, these polypropylene constituents may blend and prepare each above-mentioned polypropylene manufactured with different curing units with a twin screw extruder, and may prepare it by carrying out feed of the catalyst continuously into curing units, and may prepare by performing successive polymerization using multistage curing units.

The isotactic polypropylene used by the [isotactic polypropylene] above (2) may be isotactic gay polypropylene, and is a propylene and other alpha. - You may be the isotactic polypropylene

copolymer which is a copolymer with an olefin.

[0048] Other alpha which carries out copolymerization to a propylene - As a desirable example of an olefin, they are ethylene, 1-butene, and the 3-methyl -1. - Olefins, such as a butene, 1-hexene, a vinyl cyclohexene, 1-octene, 1-decene, 1-hexa decene, cyclopentene, and norbornene, hexadiene, OKUTA diene, deca diene, a dicyclopentadiene, 5-ethylidene -2 - Dienes, such as norbornene, are mentioned. Other alpha in an isotactic polypropylene copolymer - As for an olefin content, it is preferably desirable that it is 0 - 25 % of the weight still more preferably zero to 30% of the weight 40 or less % of the weight.

[0049] The limiting viscosity [eta] by which the above-mentioned isotactic polypropylene is measured in 135-degree-C decahydronaphthalene is 1.2 - 3.0 dl/g still more preferably 0.8 to 3.0 dl/g preferably 0.15 to 3.2 dl/g.

[0050] Moreover, the pentad AISO tacticity (mmmm molar fraction) of the propylene chain asked for isotactic polypropylene by measurement of 13 C-NMR spectrum is 0.90 or more still more preferably 0.85 or more preferably 0.8 or more.

[0051] This pentad AISO tacticity is searched for as peak intensity ratio [Pmmmm]/[Pw] in 13 C-NMR spectrum. Here, [Pmmmm] is the methyl group peak intensity of the 3rd unit eye in isotactic joint 5 chain of a propylene unit, and [Pw] is the methyl group peak intensity of all propylene units.

[0052] the isotactic polypropylene used by this invention -- weight average molecular weight (Mw) -- 10,000-550,000 -- desirable -- 100,000-500,000 -- it is 150,000-500,000 still more preferably.

[0053] moreover, the molecular weight distribution (Mw/Mn) of isotactic polypropylene -- usually -- 2-8 -- it is 3-6 preferably. Above-mentioned weight average molecular weight and an above-mentioned molecular weight distribution are the value measured and calculated from the gel permeation chromatography (GPC) in 140 degrees C, using O-chlorobenzene as a solvent.

[0054] The above amount isotactic polypropylene of giant molecules is a polymerization or a propylene, and other alpha at independent about a propylene under existence of a catalyst for polypropylene manufacture of high stereoregularity which is indicated by the international disclosure official report of WO 97/No. 45463. - It can prepare by carrying out copolymerization of the olefin. Moreover, before carrying out this polymerization, the so-called precuring may be performed.

[0055] Any of a slurry polymerization method, a bulk-polymerization method, and a vapor-phase-polymerization method are sufficient as the above-mentioned (\*\*) polymerization method. In the polypropylene constituent of the above (2), the amount isotactic polypropylene of giant molecules is preferably used at 80 - 97% of the weight of a rate still more preferably 70 to 99% of the weight 50 to 99.9% of the weight. As mentioned above, this polypropylene constituent may blend and prepare each above-mentioned polypropylene manufactured with different curing units with a twin screw extruder, and may prepare it by carrying out feed of the catalyst continuously into curing units, and may prepare by performing successive polymerization using multistage curing units.

[0056] The polypropylene constituent concerning this invention can make one or more sorts of elastomers other than the above high ultrahigh-molecular-weight polypropylene components and polypropylene components of stereoregularity contain if needed.

[0057] As such an elastomer, they are ethylene and alpha. - An olefin random copolymer (A), the aromatic hydrocarbon system block copolymer (B) by which hydrogenation may be carried out, ethylene and alpha - An olefin block-copolymer (C) ethylene diene copolymer (D) and at least one sort of copolymers chosen from an ethylene trien copolymer (E) are desirable.

[0058] These elastomers are usually used at a rate of the 0 - 100 weight section to the polypropylene whole constituent 100 weight section.

The ethylene and alpha used as an elastomer by [ethylene and alpha-olefin random-copolymer (A)] this invention - As an olefin random copolymer (A), a consistency -- 0.860 g/cm<sup>3</sup> the above -- less than three 0.895 g/cm<sup>3</sup> -- desirable -- 0.860 - 0.890 g/cm<sup>3</sup> it is -- a melt flow rate (MFR;ASTM D 1238, 190 degrees C, 2.16kg of loads) -- 0.5-30g / the elasticity ethylene and alpha- that are 1-20g / 10 minutes preferably for 10 minutes An olefine copolymer is desirable.

[0059] alpha which carries out copolymerization to ethylene - An olefin is the carbon atomic numbers 3-20alpha. - It is an olefin and, specifically, they are a propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecen, 1-hexa dodecen, 1-octadecene, 1-nonadecen, 1-ray KOSEN, and the 4-methyl -1. - A pentene etc. is mentioned. Also among these, they are the carbon atomic numbers 3-10alpha. - An olefin is desirable.

These alpha - An olefin is independent, or is combined two or more sorts and used.

[0060] Ethylene and alpha - An olefin random copolymer (A) is % of the amount of 60 - 90 mols about the unit drawn from ethylene, and is the carbon atomic numbers 3-20alpha. - It is desirable to contain the unit drawn from an olefin in % of the amount of 10-40 mols.

[0061] Moreover, ethylene and alpha - An olefin random copolymer (A) is the range which does not spoil the object of this invention other than these units, and may contain the unit drawn from other polymerization nature monomers.

[0062] As such other polymerization nature monomers \*\*, for example, styrene, vinyl cyclopentene, a vinyl cyclohexane, vinyl compound [, such as vinyl norbornene, ]; -- vinyl ester [, such as vinyl acetate, ]; -- partial saturation organic acids, such as a maleic anhydride, or derivative; -- a butadiene -- Conjugated dienes, such as isoprene, pentadiene, 2, and 3-dimethylbutadiene; 1, 4-hexadiene, 1, 6-OKUTA diene, 2-methyl - 1 Five - Hexadiene, 6-methyl - 1 Five - Heptadiene, 7-methyl - 1 Six - OKUTA diene, a dicyclopentadiene, cyclohexadiene, JISHIKUROOKUTA diene, methylene norbornene, 5-vinyl norbornene, 5-ethylidene -2 - Norbornene, 5-methylene -2 - Norbornene, 5-isopropylidene -2 - Norbornene, 6-chloro methyl - 5 - Isopropanal PENRU-2-norbornene, 2, 3-diisopropylidene -5 - Norbornene, 2-ethylidene -3 - Isopropylidene -5 - Norbornene, 2-propenyl - 2 Two - Disconjugate polyene, such as norbornadiene, is mentioned.

[0063] ethylene and alpha- the unit to which an olefin random copolymer (A) is led from such other polymerization nature monomers -- less than [ 10 mol % ] -- desirable -- less than [ 5 mol % ] -- you may contain in the amount not more than 3 mol % more preferably.

[0064] Ethylene and alpha - Specifically as an olefin random copolymer (A), an ethylene propylene random copolymer, ethylene and 1-butene random copolymer, an ethylene propylene and 1-butene random copolymer, an ethylene propylene ethylidene norbornene random copolymer, ethylene and 1-hexene random copolymer, ethylene, 1-octene random copolymer, etc. are mentioned. Also among these, an ethylene propylene random copolymer, ethylene and 1-butene random copolymer, ethylene and 1-hexene random copolymer, ethylene, 1-octene random copolymer, etc. are used especially preferably. Two or more sorts of these copolymers may be used together.

[0065] Moreover, the ethylene and alpha used by this invention - The degree of crystallinity by which an olefin random copolymer (A) is measured with an X-ray diffraction method is 50% or less usually 20% or less still more preferably 30% or less preferably.

[0066] The above ethylene and alpha - An olefin random copolymer can be conventionally manufactured by the well-known approach of using a vanadium system catalyst, a titanium system catalyst, or a metallocene system catalyst. ethylene and alpha- an olefin random copolymer (A) -- the polypropylene whole constituent 100 weight section -- receiving -- usually -- the 0 - 100 weight section -- desirable -- 0 - 50 weight section -- it is used at a rate of 0 - 30 weight section still more preferably. Ethylene and alpha - If an olefin random copolymer (A) is used at an above rate, the constituent which can prepare the Plastic solid excellent in the balance of rigidity, and a degree of hardness and shock resistance will be obtained.

[0067] The aromatic hydrocarbon system block copolymers (B) which are used as an elastomer by [aromatic hydrocarbon system block-copolymer [ by which hydrogenation may be carried out ] (B)] this invention and by which hydrogenation may be carried out are the aromatic series vinyl and the conjugated diene block copolymer (B1) which consists of a block polymerization unit (X) drawn from aromatic series vinyl, and a block polymerization unit (Y) drawn from conjugated diene, and its water garnish (B-2).

[0068] The gestalt of such the aromatic series vinyl and a conjugated diene block copolymer of a configuration (B1) is for example, X(YX) n. Or (XY) n [n is shown by one or more integers].

Among these, X(YX) n and the block copolymer which takes the gestalt of X-Y-X especially are

desirable, and, specifically, the styrene system block copolymer which takes the gestalt of polystyrene-polybutadiene (or polyisoprene or polyisoprene butadiene)-polystyrene is desirable. [0069] In such a styrene system block copolymer, the aromatic series vinyl block polymerization unit (X) which is a hard segment exists as a bridging point of a conjugated diene block polymerization unit (Y), and forms physical bridge formation (domain). The conjugated diene block polymerization unit (Y) which exists between this aromatic series vinyl block polymerization unit (X) is a soft segment, and has rubber elasticity.

[0070] Specifically as aromatic series vinyl which forms the above block polymerization units (X), it is alpha besides styrene. - Methyl styrene, 3-methyl styrene, p-methyl styrene, 4-propyl styrene, 4-dodecyl styrene, 4-cyclohexyl styrene, 2-ethyl -4 - Styrene derivatives, such as benzyl styrene and 4-(phenyl butyl) styrene, are mentioned. Among these, styrene is desirable.

[0071] Moreover, as conjugated diene which forms a block polymerization unit (Y), butadiene, isoprene, pentadiene, 2, and 3-dimethylbutadienes, these combination, etc. are mentioned. The combination of a butadiene, an isoprene, or a butadiene and an isoprene is [ among these ] desirable.

[0072] When this conjugated diene block polymerization unit (Y) is drawn from a butadiene and an isoprene, it is desirable to contain the unit drawn from an isoprene in the amount beyond 40 mol %.

[0073] Moreover, the conjugated diene block polymerization units (Y) which consist of a butadiene isoprene copolymerization unit in this way may be any of the random copolymerization unit of a butadiene and an isoprene, a block copolymerization unit, or a tapered copolymerization unit.

[0074] An aromatic series vinyl block polymerization unit (X) content is 22 or less % of the weight, and the above aromatic series vinyl and conjugated diene block copolymers (B1) are 5 - 22 % of the weight preferably. The content of this aromatic series vinyl polymerization unit can be measured with conventional methods, such as infrared spectroscopy and NMR spectroscopy.

[0075] Moreover, the melt flow rates (MFR;ASTM D 1238, 200 degrees C, 2.16kg of loads) of aromatic series vinyl and a conjugated diene block copolymer (B1) are usually 5g / 10 minutes or more, and are 5-100g / 10 minutes preferably.

[0076] The above manufacture approaches of aromatic series vinyl and a conjugated diene block copolymer (B1). It can manufacture by various approaches, for example, is (1) as the manufacture approach. Alkyl lithium compounds, such as n-butyl lithium, are made into an initiator. An aromatic series vinyl compound, the approach of subsequently carrying out successive polymerization of the conjugated diene, and (2) The approach and (3) to which the polymerization of the conjugated diene is carried out by the aromatic series vinyl compound following \*\*, and coupling of this is carried out by the coupling agent A lithium compound is made into an initiator. Conjugated diene, the approach of subsequently carrying out successive polymerization of the aromatic series vinyl compound, etc. can be mentioned.

[0077] Moreover, the water garnish (B-2) of aromatic series vinyl and a conjugated diene block copolymer can be obtained by carrying out hydrogenation of the above aromatic series vinyl and conjugated diene block copolymers (B1) by the well-known approach. The rate of hydrogenation of the water garnish (B-2) of aromatic series vinyl and a conjugated diene block copolymer is usually 90% or more.

[0078] This rate of hydrogenation is a value when making the whole quantity of the carbon-carbon double bond in a conjugated diene block polymerization unit (Y) into 100%. As the water garnish (B-2) of such an aromatic series vinyl and a conjugated diene block copolymer, Specifically The water garnish of a styrene isoprene block copolymer (SEP), The water garnish (SEPS; polystyrene polyethylene / propylene polystyrene block copolymer) of a styrene isoprene styrene block copolymer, The water garnish (SEBS; polystyrene polyethylene / butylene polystyrene block copolymer) of a styrene butadiene block copolymer etc. is mentioned. More specifically HYBRAR [the Kuraray Co., Ltd. make] and Clayton -- [the product made from Shell Chemistry] -- Cariflex TR [the product made from Shell Chemistry], and Solpren -- [the Philips PETORORI femme company make] -- Euro PUREN SOLT [the product made from ANITCHI], tough PUREN [the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make], Solpren - T [Japanese elastomer

company make], JSR-TR [the Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make], Electrification STR [the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make], a Queen tuck [the Nippon Zeon Co., Ltd. make], Clayton G [the product made from Shell Chemistry], a tough tech [the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make] (above trade name), etc. are mentioned.

[0079] As a water garnish (B-2) of aromatic series vinyl and a conjugated diene block copolymer, SEBS and SEPS are preferably used also among these. the aromatic hydrocarbon system block copolymer (B) by which hydrogenation may be carried out -- the polypropylene whole constituent 100 weight section -- receiving -- usually -- the 0 - 100 weight section -- desirable -- 0 - 50 weight section -- it is used at a rate of 0 - 30 weight section still more preferably. If this block copolymer (B) is used at an above rate, the constituent which can prepare the Plastic solid excellent in the balance of rigidity, and a degree of hardness and shock resistance will be obtained.

[0080] < ethylene and alpha - The ethylene and alpha used as an elastomer by olefin block-copolymer (C) > this invention - Olefin block copolymer (C), It consists of the crystalline polyethylene section which consists of 0-20 mol % of configuration units guided from the olefin of the carbon atomic numbers 3-10, and 100-80 mol % of configuration units guided from ethylene, and the low crystallinity copolymer section or the amorphous copolymer section including two or more sorts of configuration units guided from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20.

[0081] The ethylene and alpha which the configuration unit guided from ethylene contains in % of the amount of 30-95 mols, and the configuration unit guided from the olefin of the carbon atomic numbers 3-20 contains in % of the amount of 70-5 mols in this invention - An olefin block copolymer is desirable. The ethylene and alpha which the configuration unit guided [ especially ] from ethylene contains in % of the amount of 60-90 mols, and the configuration unit guided from the olefin of the carbon atomic numbers 3-20 contains in % of the amount of 40-10 mols - An olefin block copolymer is desirable.

[0082] Here, it is an olefin of the carbon atomic numbers 3-20, Specifically A propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl -1 - A pentene, 3-methyl -1 - A pentene, 1-octene, 3-methyl -1 - A butene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetra-dodecen, 1-hexa decene, 1-octadecene, 1-ray KOSEN, cyclopentene, A cyclo heptene, norbornene, 5-ethyl -2 - Norbornene, tetracyclo dodecen, 2-ethyl - 1, 4, 5, 8 - Dimethano - 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a - Octahydronaphthalene etc. is mentioned.

[0083] Two or more sorts of configuration units guided from the above-mentioned olefin or the ethylene of the carbon atomic numbers 3-20 may be contained. Moreover, the ethylene and alpha used by this invention - The olefin block copolymer may contain the configuration unit guided from the diene compound of the carbon atomic numbers 4-20 in the amount not more than 5 mol %.

[0084] Specifically as such a diene compound, it is, 1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1, 4-pentadiene, 1, 3-hexadiene, 1, 4-hexadiene, 1, 5-hexadiene, 4-methyl - 1 Four - Hexadiene, 5-methyl - 1 Four - Hexadiene, 6-methyl - 1 Six - OKUTA diene, 7-methyl - 1 Six - OKUTA diene, 6-ethyl - 1 Six - OKUTA diene, 6-propyl - 1 Six - OKUTA diene, 6-butyl - 1 Six - OKUTA diene, 6-methyl - 1 Six - Nonadiene, 7-methyl - 1 Six - Nonadiene, 6-ethyl - 1 Six - Nonadiene, 7-ethyl - 1 Six - Nonadiene, 6-methyl - 1 Six - Deca diene, 7-methyl - 1 Six - Deca diene, 6-methyl - 1 Six - Undeca diene, 1, 7-OKUTA diene, 1, 9-deca diene, an isoprene, a butadiene, ethylidene norbornene, vinyl norbornene, a dicyclopentadiene, etc. are mentioned.

[0085] ethylene and alpha- an olefin block copolymer (C) -- the polypropylene whole constituent 100 weight section -- receiving -- usually -- the 0 - 100 weight section -- desirable -- 0 - 50 weight section -- it is used at a rate of 0 - 30 weight section still more preferably. This ethylene and alpha - If an olefin block copolymer (C) is used at an above rate, the constituent which can prepare the Plastic solid excellent in the balance of rigidity, and a degree of hardness and shock resistance will be obtained.

[0086] The ethylene diene copolymer (D) used as an elastomer by <ethylene diene copolymer (D) > this invention is a random copolymer of ethylene and diene.

[0087] Specifically as diene which carries out copolymerization to ethylene, conjugated dienes,

such as nonconjugated diene; butadienes, such as a dicyclopentadiene, 1, 4-hexadiene, cyclo-octadiene, methylene norbornene, ethylidene norbornene, and vinyl norbornene, and an isoprene, are mentioned. Among these, a butadiene, an isoprene, ethylidene norbornene, and vinyl norbornene are desirable. Such dienes are independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0088] the content rate of the configuration unit drawn from diene in the ethylene diene copolymer (D) used by this invention -- usually -- 0.5 - five-mol % -- it is preferably desirable % and that it is [ 1 - four mol ] in 1 - three-mol% of within the limits still more preferably, the iodine number -- usually -- 3-35 -- it is preferably desirable 6-30, and that it is 6-22 still more preferably. Moreover, as for the limiting viscosity [ $\eta$ ] measured in the 135-degree C decahydronaphthalene of an ethylene diene copolymer (D), it is preferably desirable for there to be 1 - 4.5 dl/g within the limits of 1 - 4 dl/g still more preferably one to 5 dl/g.

[0089] the above ethylene diene copolymers (D) -- a consistency (ASTM D 1505) -- 0.85 - 0.90 g/cm<sup>3</sup> -- desirable -- 0.85 - 0.89 g/cm<sup>3</sup> -- further -- desirable -- 0.85 - 0.88 g/cm<sup>3</sup> it is -- a melt flow rate (ASTM D1238, 190 degrees C, 2.16kg of loads) -- 0.01-50g/ -- it is preferably desirable for 10 minutes 0.05-10g / that they are 0.1-5g / 10 minutes still more preferably for 10 minutes.

[0090] Moreover, the degree of crystallinity measured by the X-ray diffraction method of an ethylene diene copolymer (D) is 30% or less usually 0 - 20% still more preferably 0 to 25% preferably.

[0091] The above ethylene diene copolymers (D) can be prepared by the solution polymerization method which used the well-known approach, for example, a vanadium catalyst, or the metallocene catalyst conventionally.

[0092] an ethylene diene copolymer (D) -- the propylene copolymerization body composition whole object 100 weight section -- receiving -- usually -- the 0 - 100 weight section -- desirable -- 0 - 50 weight section -- it is used at a rate of 0 - 30 weight section still more preferably. If an ethylene diene copolymer (D) is used at an above rate, the constituent which can prepare the Plastic solid excellent in the balance of rigidity, and a degree of hardness and shock resistance will be obtained.

[0093] The ethylene trien copolymer (E) used as an elastomer by <ethylene trien copolymer (E)> this invention is a random copolymer of ethylene and trien.

[0094] Specifically as trien which carries out copolymerization to ethylene, it is, 6 Ten - Dimethyl - 1, 5, 9 - Undeca trien, 5, 9-dimethyl - 1, 4, 8 - Deca trien, 6, 9-dimethyl - 1, 5, 8 - Deca trien, 6 and 8, 9-trimethyl -1, 5, 8 - Deca trien, 6-ethyl-10-methyl - 1, 5, 9 - Undeca trien, 4-ethylidene - 1 Six - OKUTA diene, 7-methyl -4 - Ethylidene - 1 Six - OKUTA diene, 7-methyl -4 - Ethylidene - 1 Six - Nonadiene, 7-ethyl -4 - Ethylidene - 1 Six - Nonadiene, 6, 7-dimethyl -4 - Ethylidene -1, 6-OKUTA diene, 6, 7-dimethyl -4 - Ethylidene - 1 Six - Nonadiene, 4-ethylidene - 1 Six - Deca diene, 7-methyl -4 - Ethylidene - 1 Six - Deca diene, 7-methyl -6 - Propyl -4 - Ethylidene - 1 Six - OKUTA diene, 4-ethylidene - 1 Seven - Nonadiene, 8-methyl - 4 - Ethylidene - 1 Seven - Nonadiene, 4-ethylidene - 1 Seven - Disconjugation trien, such as undeca diene; conjugation trien, such as 1, 3, and 5-hexa trien, etc. is mentioned. These trien is independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0095] The above trien can be conventionally prepared by well-known approach which is indicated by for example, 0691354AEP1 official report and WO 96/No. 20150 official report.

[0096] the content rate of the configuration unit drawn from trien in the ethylene trien copolymer (E) used by this invention -- usually -- 0.5 - five-mol % -- it is preferably desirable % and that it is [ 1 - four mol ] in 1 - three-mol% of within the limits still more preferably, the iodine number -- usually -- 7-70 -- it is preferably desirable 10-60, and that it is 10-40 still more preferably.

[0097] Moreover, as for the limiting viscosity [ $\eta$ ] measured in the 135-degree C decahydronaphthalene of an ethylene trien copolymer (E), it is preferably desirable for there to be 1 - 4.5 dl/g within the limits of 1 - 4 dl/g still more preferably one to 5 dl/g.

[0098] the above ethylene trien copolymers (E) -- a consistency (ASTM D 1505) -- 0.85 - 0.90 g/cm<sup>3</sup> -- desirable -- 0.85 - 0.89 g/cm<sup>3</sup> -- further -- desirable -- 0.85 - 0.88 g/cm<sup>3</sup> it is -- a

melt flow rate (ASTMD 1238, 190 degrees C, 2.16kg of loads) -- 0.01-50g/-- it is preferably desirable for 10 minutes 0.05-10g / that they are 0.1-5g / 10 minutes still more preferably for 10 minutes.

[0099] Moreover, the degree of crystallinity measured by the X-ray diffraction method of an ethylene trien copolymer (E) is 30% or less usually 0 - 20% still more preferably 0 to 25% preferably.

[0100] The above ethylene trien copolymers (E) can be prepared by the approach conventionally indicated by a well-known approach, for example, JP,9-71618,A, and JP,8-325334,A.

[0101] an ethylene trien copolymer (E) -- the polypropylene whole constituent 100 weight section -- receiving -- usually -- the 0 - 100 weight section -- desirable -- 0 - 50 weight section -- it is used at a rate of 0 - 30 weight section still more preferably. If an ethylene trien copolymer (E) is used at an above rate, the constituent which can prepare the Plastic solid excellent in the balance of rigidity, and a degree of hardness and shock resistance will be obtained.

[0102] In [other component] this invention, it is the range which does not spoil the object of this invention in a polypropylene constituent, and additives, such as lubricant, such as a well-known bulking agent, a pigment, a nucleating additive, an antioxidant, a heat-resistant stabilizer, an antioxidant, a weathering stabilizer, an antistatic agent, a flame retarder, a foaming agent, a cross linking agent, a dispersant, metal soap, and a wax, an anti blocking agent, an antifogger, and weld on-the-strength amelioration material, can be added if needed.

[0103] The polypropylene constituent concerning [polypropylene constituent] this invention is obtained by carrying out melting kneading with a single screw extruder, a multi-screw extruder, a kneader, a Banbury mixer, etc., after inserting in and kneading each above component to a Henschel mixer, a V type blender, a tumbler blender, a ribbon blender, etc. being simultaneous or serially at a target.

[0104] If equipment excellent in kneading engine performance, such as a multi-screw extruder, a kneader, and a Banbury mixer, is used also among these, since the polypropylene constituent of high quality with which each component was distributed more by homogeneity can be obtained, it is desirable.

[0105] Each above component can be kneaded with the outstanding dispersibility, and can obtain a homogeneous polypropylene constituent. the polypropylene constituent concerning this invention obtained as mentioned above -- a melt flow rate (ASTM D 1238, 230 degrees C, 2.16kg of loads) -- usually -- 0.05-50g / 10 minutes -- desirable -- 0.5-10g/-- they are 1.0-10g / 10 minutes still more preferably for 10 minutes.

[0106] The melt tensions (MT) of the propylene constituent concerning this invention are 1.4-15g, and 1.4-20g is usually preferably excellent in moldabilities, such as a film moldability. In addition, this melt tension (MT) was searched for as tension concerning a filament, when a melt tension circuit tester [made in Oriental Energy Machine factory] took over the strand extruded under the measurement temperature of 230 degrees C, and extrusion rate the conditions for /of 15mm with constant speed (a part for 22mm/).

[0107] a Plastic solid -- although the polypropylene constituent concerning above this inventions can be conventionally used for a well-known polyolefine application widely -- especially -- a polyolefine constituent -- for example, a sheet, un-extending or an oriented film, a filament, and others -- many things can be fabricated and used for the Plastic solid of a configuration.

[0108] Specifically as a Plastic solid, the Plastic solid acquired by the well-known thermoforming approaches, such as extrusion molding, injection molding, inflation molding, blow molding, extrusion blow molding, injection blow molding, press forming, a vacuum forming, calender shaping, and foaming, is mentioned. Several examples are given to below and a Plastic solid is explained to it.

[0109] Although the configuration and especially a product class are not limited when the Plastic solid concerning this invention is for example, an extrusion-molding object, a sheet, a film (un-extending), a pipe, a hose, a wire covering, a filament, etc. are especially mentioned, for example, and a sheet, a film, a filament, etc. are desirable.

[0110] In case extrusion molding of the polypropylene constituent is carried out, it can fabricate on a sheet or a film (un-extending) by extruding the polypropylene constituent which could adopt well-known equipment for launching and a well-known process condition conventionally, for example, was fused using the monopodium screw extruder, the kneading extruder, the ram extruder, the gear extruder, etc. from a T die etc.

[0111] An oriented film can extend above extrusion sheets or extruded films (un-extending) by the well-known drawing approaches, such as for example, the tenter method (in every direction drawing and length-and-breadth drawing), a simultaneous biaxial-stretching method, and a uniaxial-stretching method, and can obtain them.

[0112] In the case of biaxial stretching, in the case of about 20 to 70 times, and uniaxial stretching, the draw magnification at the time of extending a sheet or an unstretched film is usually about 2 to 10 times. It is desirable to obtain an oriented film with a thickness of about 5-200 micrometers by drawing.

[0113] Moreover, a tubular blown film can also be manufactured as a film-like Plastic solid. At the time of inflation molding, it is hard to produce drawdown. The sheet and film Plastic solid which consist of a polypropylene constituent concerning above this inventions cannot be charged easily, are excellent in rigidity, such as a modulus of elasticity in tension, thermal resistance, shock resistance, aging resistance, transparency, fluoroscopy nature, gloss, rigidity, dampproofing, and gas barrier nature, and can be broadly used as a film for a package etc. Since it excels especially in dampproofing, it is used suitable for the press through pack (press through pack) used for the package of the tablet of a chemical, a capsule, etc.

[0114] Moreover, a filament Plastic solid can be manufactured by extruding the polypropylene constituent fused, for example through a spinneret. Thus, the obtained filament may be extended further. As for this drawing, it is [ that what is necessary is just to carry out to extent in which at least 1 shaft orientations of a filament carry out molecular orientation ] desirable to usually carry out for an about 5 to 10-time scale factor. The filament which consists of a polypropylene constituent concerning this invention cannot be charged easily, and is excellent in rigidity, thermal resistance, and shock resistance.

[0115] Well-known conditions can be conventionally used for an injection-molding object using well-known injection-molding equipment, and it can injection mold and manufacture a polypropylene constituent in various configurations. The injection-molding object which consists of a polypropylene constituent concerning this invention cannot be charged easily, is excellent in rigidity, thermal resistance, shock resistance, surface gloss, chemical resistance, abrasion resistance, etc., and can use broadly the trim material for automobile inner packages, the sheathing material for automobiles, housing of home electronics, a container, etc.

[0116] Well-known conditions can be conventionally used for a blow molding object using well-known blow molding equipment, and it can manufacture them by carrying out blow molding of the polypropylene constituent. For example, in extrusion blow molding, the above-mentioned polypropylene constituent can be extruded in the state of [ die ] melting with a resin temperature of 100 degrees C - 300 degrees C, tube-like parison can be formed, after holding parison subsequently to the inside of the metal mold of a request configuration, air can be blown, and a blow molding object can be manufactured by fixing to metal mold with the resin temperature of 130 degrees C - 300 degrees C. As for a drawing (blow) scale factor, it is desirable in a longitudinal direction that they are about 1.5 to 5 times.

[0117] Moreover, the above-mentioned polypropylene constituent can be injected to parison metal mold with the resin temperature of 100 degrees C - 300 degrees C, parison can be fabricated in injection blow molding, after holding parison subsequently to the inside of the metal mold of a request configuration, air can be blown, and a blow molding object can be manufactured by fixing to metal mold with the resin temperature of 120 degrees C - 300 degrees C. it is 1.3 to 2.5 times the drawing (blow) scale factor of this in a lengthwise direction at 1.1 to 1.8 times, and a longitudinal direction -- it comes out and a certain thing is desirable.

[0118] The blow molding object which consists of a polypropylene constituent concerning this invention is excellent also in dampproofing while it is excellent in rigidity, thermal resistance, and shock resistance. The base material at the time of a mould \*\*\*\*\* Plastic solid being



mentioned as a press-forming object, for example, carrying out press forming of a base material and the epidermis material simultaneously, and carrying out compound unification shaping (mould \*\*\*\*\* shaping) of both can be formed with the polypropylene constituent concerning this invention.

[0119] Specifically as such a mould \*\*\*\*\* Plastic solid, inner package material for automobiles, such as a door trim, a rear package trim, a seat-back garnish, and an instrument panel, is mentioned.

[0120] Since the polypropylene constituent concerning this invention shows high rigidity, for example, it shows rigidity high enough even if it contains the elastomer component, it can be used for various high rigidity applications. For example, it can use especially suitable for the application of the sheathing material in an automobile, housing of household electric appliances, various containers, etc.

[0121] The press-forming object which consists of a polypropylene constituent concerning this invention cannot be charged easily, and is excellent in rigidity, thermal resistance, shock resistance, aging resistance, surface gloss, chemical resistance, abrasion resistance, etc.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention] The polypropylene constituent concerning this invention is excellent in a moldability especially a calender moldability, extrusion-molding nature, and blow molding nature, and can manufacture the Plastic solid of the film excellent in shock resistance and transparency etc. compared with the conventional polypropylene constituent.

[0123] The polypropylene constituent concerning this invention which has such effectiveness can be used suitable for the application of food packing material, automobile inner package material, home electronics, a container, daily needs, etc.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## EXAMPLE

---

[Example] In addition, in the following example and the example of a comparison, the presentation of a polymer, physical properties, etc. were measured by the following approach.

(1) Limiting viscosity [ $\eta$ ]

Limiting viscosity [ $\eta$ ] was measured in 135-degree-C DEKARA hydronalium naphthalene.

(2) Weight average molecular weight ( $M_w$ ) and number average molecular weight ( $M_n$ )

Weight average molecular weight ( $M_w$ ) and number average molecular weight ( $M_n$ ) were measured and calculated from the gel permeation chromatography (GPC) in 140 degrees C, using o-chlorobenzene as a solvent.

(3) Put under 230 degrees C and fixed distortion using a melting viscoelasticity measuring device (RDS[ by REOMETO Rix Corp. ]- II) about the disc-like sheet with a thickness [ of 2mm ], and a radius of 12.5mm which carried out press forming at 230 degrees C from the melting viscoelasticity index D value polypropylene constituent, a frequency -- 0.05 -- rad/sec -- it can set -- a loss modulus --  $G''$  (MPa) -- and --  $G''$  (MPa) -- a frequency -- ten -- rad/sec -- it can set -- a loss modulus --  $G''$  (MPa) -- and --  $G''$  (MPa) -- measuring -- these -- a loss modulus -- from -- each -- a frequency -- it can set -- loss -- a tangent ( $\tan\delta = G''/G'$ ) -- a value -- having measured .

[0125] From each of this frequency and a loss tangent value, the melting viscoelasticity index D value shown by said formula was calculated.

(4) Melt tension (MT)

With the melt tension circuit tester (made in Oriental Energy Machine factory), under the measurement temperature of 230 degrees C, and extrusion rate the conditions for /of 15mm, when taking over the strand extruded with constant speed (a part for 22mm/), it asked as tension concerning a filament.

(5) ERUMENDORUFU tear strength ERUMENDORUFU tear strength measured lateral tear strength at 23 degrees C according to ASTM D-1922.

(6) Film impact reinforcement (shock resistance)

Film impact reinforcement made the value which \*(ed) the value measured under the 23-degree C ambient atmosphere by the thickness of a film film impact reinforcement according to ASTM D 3420.

(7) Hayes (transparency)

Hayes was measured based on ASTM D 1003.

(8) Melting point ( $T_m$ )

It asks for the endoergic curve of DSC and temperature of the maximum peak location is set to  $T_m$ .

[0126] After having put the sample in the aluminum pan, carrying out temperature up to 200 degrees C by part for 100-degree-C/using the differential scanning calorimeter (DSC) and holding for 5 minutes at 200 degrees C, the temperature was lowered to -150 degrees C by part for 10-degree-C/, and it asked from the endoergic curve at the time of subsequently carrying out temperature up by part for 10-degree-C/.

[0127] Moreover, the syndiotactic polypropylene used in the example etc., ultrahigh-molecular-weight syndiotactic polypropylene, and isotactic polypropylene are as being shown in the 1st

table, the 2nd table, and the 3rd table, respectively, and are ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene and an elastomer (ethylene and 1-octene random copolymer, and the ethylene propylene ethylidene norbornene random copolymer are as follows.).

[0128]

[A table 1]

第1表

	シンジ・オタクティックホ・リブ・ロビ・レン		
	S P P - 1	S P P - 2	S P P - 6
Mw	110000	90000	180000
Mw/Mn	4	4	2.3
r r r r 分率	0.75	0.77	0.75
MFR (g/10分)	13	38	1.5
[ $\eta$ ] (dl/g)	1.2	1.0	1.7

[0129]

[A table 2]

第2表

	超高分子量シンジ・オタクティックホ・リブ・ロビ・レン		
	S P P - 3	S P P - 4	S P P - 5
Mw	1600000	840000	1100000
Mw/Mn	3.7	3.8	4
r r r r 分率	0.71	0.78	0.75
[ $\eta$ ] (dl/g)	9.2	5.6	6.9
エチレン含量 [mol %]	1	1	2

[0130]

[A table 3]

第3表

	アイソタクティックホ・リブ・ロビ・レン		
	I P P - 1	I P P - 2	I P P - 3
Mw	320000	270000	180000
Mw/Mn	4.4	3.9	3.4
mmmm 分率	0.95	0.96	0.95
MFR (g/10分)	2.1	8.5	2.2
エチレン含量 [mol %]	2	2	2
1-ブテン含量 [mol %]	3	3	2

[0131] Ultrahigh-molecular-weight isotactic polypropylene (IPP-4) and Mw= A 1400000, Mw/Mn=4.2, mmmm molar fraction =0.94, and MFR=7.1g/10 minute, ethylene content =2 mol %, and 1-butene content =1 mol % elastomer (EOR) and a consistency = 0.870 g/cm<sup>3</sup> and MFR(190 degrees C) =5g /, 10 minutes - An ethylene content =86 mol % and 1-octene content =14 mol % elastomer (EPT) and trade name Mitsui EPT4070, The ethylene propylene ethylidene norbornene random-copolymer and MFR(230 degrees C) =0.2g/10 minute, consistency =0.86 g/cm<sup>3</sup>, iodine number =22, and the ethylene content by Mitsui Chemicals, Inc. = 68-mol % [0132]

[Example 1] The above-mentioned syndiotactic polypropylene (SPP-1) and the ultrahigh-

molecular-weight syndiotactic polypropylene (SPP-3) which were obtained by the polymerization were blended with the twin screw extruder of 30mmphi by 9/1 of weight ratios. The obtained blend object was divided suitably, and was kneaded for 20 minutes with the 8 inch roll (skin temperature of 150 degrees C) of a couple, and the polypropylene constituent was prepared.

[0133] About this polypropylene constituent, a consistency, MFR (230 degrees C) and Mw, and Mw/Mn were measured. Moreover, compression molding of this polypropylene constituent was carried out at 230 degrees C, the sheet was produced, and that melting point (Tm) and Hayes were measured. After cooling this polypropylene constituent with liquid nitrogen, the crusher ground further again, and MT was measured. These results are shown in the 4th table.

[0134] In this example 1, it excelled in transparency and the high polypropylene constituent of a melt tension (MT) was obtained so that clearly from the 4th table.

[0135]

[The example 1 of a comparison] Instead of the polypropylene constituent obtained in the example 1, it carried out like the example 1 except having used only the above-mentioned isotactic polypropylene (IPP-1). A result is shown in the 4th table.

[0136] In this example 1 of a comparison, transparency of isotactic polypropylene (IPP-1) was bad and the melt tension (MT) was a low value so that clearly from the 4th table.

[0137]

[The example 2 of a comparison] Instead of the polypropylene constituent obtained in the example 1, it carried out like the example 1 except having used only the above-mentioned syndiotactic polypropylene (SPP-6). A result is shown in the 4th table.

[0138] In this example 2 of a comparison, although syndiotactic polypropylene (SPP-6) was excellent in transparency, the melt tension (MT) was a low value, so that clearly from the 4th table.

[0139]

[Examples 2-5] By the weight ratio which shows the polypropylene shown in the 4th table in the 4th table, it blended by the same approach as an example 1, and the polypropylene constituent was prepared. Hereafter, it carried out like the example 1.

[0140] In the examples 2-5, the twist was also acquired for the polypropylene constituent with a high melt tension (MT) by the examples 1 and 2 of a comparison.

[0141]

[Example 6] After cooling the polypropylene constituent obtained in the example 1 with liquid nitrogen, by the crusher, it ground, the grinding object and the above-mentioned elastomer (EOR) which were obtained were blended and corned by 60/40 of weight ratios using the twin screw extruder, and the pellet of polypropylene / elastomer constituent was obtained.

[0142] Subsequently, the cast film was fabricated using the 20mmphi 1 shaft extruder which equipped this pellet with the T die. This film shaping was performed on conditions with an extruder temperature [ of 190 degrees C ], and a skin temperature [ of a cooling roller ] of 60 degrees C. The thickness of the film obtained as mentioned above was 55 micrometers.

[0143] In the example 6, the outstanding shock resistance and tear strength, and the film which has transparency were obtained so that clearly from the 5th table.

[0144]

[Example 7] After cooling the polypropylene constituent obtained in the example 1 with liquid nitrogen, by the crusher, it ground, the grinding object and the above-mentioned elastomer (EPT) which were obtained were blended and corned by 60/40 of weight ratios using the twin screw extruder, and the pellet of polypropylene / elastomer constituent was obtained.

[0145] Subsequently, the cast film was fabricated using the 20mmphi 1 shaft extruder which equipped this pellet with the T die. This film shaping was performed on conditions with an extruder temperature [ of 190 degrees C ], and a skin temperature [ of a cooling roller ] of 60 degrees C. The thickness of the film obtained as mentioned above was 65 micrometers.

[0146] In the example 7, the film which has the outstanding shock resistance and transparency was obtained so that clearly from the 5th table.

[0147]

[The example 3 of a comparison] Polypropylene / elastomer constituent was prepared for

syndiotactic polypropylene (SPP-6) and an elastomer (EOR) like the example 6 by 60/40 of weight ratios.

[0148] Subsequently, the cast film with a thickness of 60 micrometers was fabricated like the example 6 using this constituent. The film obtained in the example 3 of a comparison was inferior to shock resistance and transparency so that clearly from the 5th table.

[0149]

[A table 4]

第4表

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ブレンド重量比 (2成分)	SPP-1/SPP-3 =9/1	IPP-1	SPP-6	IPP-2/SPP-4 =9/1	IPP-3/SPP-5 =9/1	SPP-2/SPP-4 =85/15	SPP-2/IPP-4 =85/15
D値	9.46	3.4	1.52	4.71	7.2	6.7	9.1
MFR [g/10分]	2.2	2.1	1.5	2.8	4.2	4.8	4.0
Mw	290000	320000	180000	330000	320000	220000	304000
Mw/Mn	7.2	4.4	2.3	4.4	4.7	6.9	9.5
シートの厚み [mm]	0.98	0.99	0.98	0.92	0.96	0.95	0.98
Tm [℃]	125	145	127	142	146	124	126
ヘイズ [%]	14	67	16	46	47	14	11
MT [g]	10.1	1.23	0.57	1.5	2.3	2.7	5.2

[0150]

[A table 5]

第5表

	実施例 6	実施例 7	比較例 3
組成物			
ポリプロピレン成分 (PP)	SPP-1/SPP-3=9/1	SPP-1/SPP-3=9/1	SPP-6
エラストマー成分 (EL)	EOR	EPT	EOR
PP/ELブレンド重量比	60/40	60/40	60/40
フィルム			
厚み [ $\mu$ m]	55	65	60
フィルムインパクト強度 [KJ/m]	20	18	14
エルメンドルフ引裂き強度 [N/cm]	820	620	630
ヘイズ [%]	5.7	6.1	7.1

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-212348

(P2000-212348A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 23/10		C 0 8 L 23/10	4 F 0 7 1
23/08		23/08	4 J 0 0 2
53/00		53/00	
// C 0 8 J 5/18	CES	C 0 8 J 5/18	CES

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平11-13981

(22) 出願日 平成11年1月22日(1999.1.22)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 守 屋 悟

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 山 口 昌 賢

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン組成物およびその成形体

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明のポリプロピレン組成物は、温度230℃、一定歪み下において、溶融粘弾性測定装置により、周波数0.05rad/秒および10rad/秒で測定される損失正接 $\tan \delta_{0.05}$ および $\tan \delta_{10}$ と、該周波数とから特定の式により求められるD値が3.5以上である。たとえば特定の極限粘度、ポリプロピレン連鎖のベンタッドシジシタキティおよび $M_w$ を有する超高分子量シジシタキティポリプロピレンと、特定の極限粘度、ポリプロピレン連鎖のベンタッドシジシタキティおよび $M_w$ を有するシジシタキティポリプロピレン、または特定の極限粘度、ポリプロピレン連鎖のベンタッドアイソタキティおよび $M_w$ を有するアイソタキティポリプロピレンと特定割合で含む組成物などが挙げられる。

【効果】 上記組成物は、成形性特にカレンダー成形性、押出成形性、ブロー成形性に優れ、従来のポリプロピレン組成物に比べ、耐衝撃性および透明性に優れたフィルム等の成形体を製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度230℃、一定歪み下において、熔融粘弾性測定装置により、周波数0.05rad/secおよび10rad/secで測定される損失正接 $\tan \delta_{0.05}$ および

$$D = \frac{\log(0.05) - \log(10)}{\log(\tan \delta_{0.05}) - \log(\tan \delta_{10})} \dots (I)$$

【請求項2】 135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が4.0~20dl/gであり、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ(r r r r分率)が0.5以上であり、重量平均分子量(Mw)が550,000~3,000,000である超高分子量シンジオタクティックポリプロピレン0.1~50重量%と、

135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.17~3.7dl/gであり、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ(r r r r分率)が0.5以上であり、重量平均分子量(Mw)が10,000~500,000であるシンジオタクティックポリプロピレン50~99.9重量%とを含有してなることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項3】 135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が4.0~20dl/gであり、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ(r r r r分率)が0.5以上であり、重量平均分子量(Mw)が550,000~3,000,000である超高分子量シンジオタクティックポリプロピレン0.1~50重量%と、

135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.15~3.2dl/gであり、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドアイソタクティシティ(m m m m分率)が0.8以上であり、重量平均分子量(Mw)が10,000~550,000であるアイソタクティックポリプロピレン50~99.9重量%とを含有してなることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項4】 135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が3.5~20dl/gであり、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドアイソタクティシティ(m m m m分率)が0.8以上であり、重量平均分子量(Mw)が650,000~3,000,000である超高分子量アイソタクティックポリプロピレン0.1~50重量%と、135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限

$\tan \delta_{10}$ と、該損失正接測定周波数とから下記式

(I)により求められるD値が3.5以上であることを特徴とするポリプロピレン組成物。

【数1】

粘度 $[\eta]$ が0.17~3.7dl/gであり、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ(r r r r分率)が0.5以上であり、重量平均分子量(Mw)が10,000~500,000であるシンジオタクティックポリプロピレン50~99.9重量%と含有してなることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項5】 前記超高分子量シンジオタクティックポリプロピレンが、プロピレンと40重量%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であることを特徴とする請求項2または3に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項6】 前記超高分子量アイソタクティックポリプロピレンが、プロピレンと40重量%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であることを特徴とする請求項4に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項7】 前記シンジオタクティックポリプロピレンが、プロピレンと40重量%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であることを特徴とする請求項2または4に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項8】 前記アイソタクティックポリプロピレンが、プロピレンと40重量%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であることを特徴とする請求項3に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項9】 1種以上のエラストマーを含有していることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載のポリプロピレン組成物。

【請求項10】 前記エラストマーが、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)、水添されていてもよい芳香族炭化水素系ブロック共重合体(B)、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体(C)、エチレン・ジエン共重合体(D)、およびエチレン・トリエン共重合体(E)から選ばれる少なくとも1種の共重合体であることを特徴とする請求項9に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項11】 請求項1~10のいずれかに記載のポリプロピレン組成物からなることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、ポリプロピレン組成物お



よびその成形体に関し、さらに詳しくは、成形性特にカレンダー成形性、押出成形性、ブロー成形性に優れるとともに、透明性に優れた成形体、特にフィルムないしシートを成形することができるポリプロピレン組成物、およびその成形体に関する。

#### 【0002】

【発明の技術的背景】ポリプロピレンは、軽量で成形加工性に優れるとともに、耐熱性、耐薬品性にも優れた成形体を提供することができるため、包装材、家電機器部品、自動車部品、建材などの用途に広く利用されている。中でも、アイソタクティックポリプロピレンから成形されたフィルムは、安価で透明性、剛性、耐湿性および耐熱性に優れていることから、各種の包装材料に広く使用されている。このアイソタクティックポリプロピレンフィルムのうち、特にプロピレン・エチレンランダム共重合体フィルムは、透明性に優れるものの、フィルムの厚さが増すとともに透明性及び柔軟性が低下するため、たとえば包装材料として内容物の外観を損なわないような十分な透明性を得ようとする場合、フィルムの厚さは $60\mu\text{m}$ 程度が限界であった。したがって、透明性及び柔軟性により優れた厚物のポリプロピレンフィルムの製造は困難であった。

【0003】一方、近年、J. A. Ewenらにより、非対称な配位子を有する遷移金属触媒とアルミノキサンとからなる触媒を用いることによって、ペンタッドシンジオタクティシティが0.7を超えるようなタクティシティの高いポリプロピレンが得られることが発見された(J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256)。このシンジオタクティックポリプロピレンは、従来のアイソタクティックポリプロピレンに比べ、透明性及び柔軟性がより一層優れ、また表面光沢にも優れるため、透明・軟質なフィルムとしての用途が期待されている。このシンジオタクティックポリプロピレンは、従来のアイソタクティックポリプロピレンフィルムの成形方法、たとえばT-ダイ押出成形法や水冷インフレーション成形法(特開平3-81130号公報)を適用することができ、またアイソタクティックポリプロピレンでは、極めて困難であったカレンダー成形法も適用することが可能である。

【0004】このシンジオタクティックポリプロピレンをたとえばT-ダイ押出成形法により成形加工して得られるフィルムは、アイソタクティックポリプロピレンから得られるフィルムに比べ、透明性、柔軟性等の性質が良好であるため、その用途が期待される。

【0005】しかしながら、シンジオタクティックポリプロピレンは、アイソタクティックポリプロピレンに比べ、結晶化速度が遅く、しかも結晶化度が低いため、T-ダイ押出成形法においては、フィルムが冷却ロールに巻き付き易く、アイソタクティックポリプロピレンに比べ、フィルム加工性に劣っていた。また、カレンダー成形して得られるフィルムは、比較的良好な透明性が得ら

れるものの、柔軟性の点でまだ不十分であった。

【0006】特開平8-109292号公報には、上記のような問題を解決し、成形性に優れ、透明性、柔軟性に優れたポリプロピレンフィルムないしシートを成形することができるポリプロピレン系樹脂組成物が開示されている。この公報に開示されているポリプロピレン系樹脂組成物は、 $^{13}\text{C}$ -NMRによって測定されるシンジオタクティックペンタッド分率が0.5以上のシンジオタクティックポリプロピレン95~30重量部と、エチレン・オクテン共重合体5~70重量部とからなる。

【0007】しかしながら、この特開平8-109292号公報に開示されているポリプロピレン系樹脂組成物から成形されるフィルムは、特に高度の成形性が要求されるような包装用途では、成形性が必ずしも十分とは云えなかった。

【0008】したがって、従来のポリプロピレン組成物に比べ、透明性により優れたフィルム等の成形体を製造することができる、成形性に優れたポリプロピレン組成物およびその成形体の出現が望まれている。

【0009】なお、特開平8-3223号公報には、剛性、耐熱性、耐傷付き性及び耐衝撃性等の機械的特性に優れ、流動性が良好で成形性が良好なポリプロピレンが開示されている。このポリプロピレンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した  
(a) 重量平均分子量が120万~200万であり、  
(b) 分子量分布( $M_w/M_n$ )が30~70であり、  
(c) 分子量が500万以上の高分子量ポリプロピレン成分を7~15重量%含み、分子量が10万未満の低分子量ポリプロピレン成分を20~50重量%含んでいる。このポリプロピレンは、たとえばチタン系触媒の存在下に、まず高分子量ポリプロピレン成分を調製し、次いで、低分子量ポリプロピレン成分を調製することにより得ることができる。

【0010】また、特開平9-31299号公報には、剛性、表面硬度および耐衝撃性等の機械的特性に優れた成形体を提供することができる、流動性が良好なプロピレン重合体組成物が開示されている。このプロピレン重合体組成物は、エチレン含量が0.3~10重量%のエチレン-プロピレンブロック共重合体成分と、アイソタクティックペンタッド分率が0.90以上である高分子量プロピレン重合体成分とからなり、全組成において、分子量500000以上の重合体の割合が1~10重量%、分子量10000以下の重合体の割合が10重量%以下で、かつメルトフローレートが0.3~50g/10分である。

#### 【0011】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、従来のポリプロピレン組成物に比べ、透明性に優れたフィルム等の成形体を製造することができる、成形性に優れたポリプロピ

レン組成物およびその成形体を提供することを目的としている。

【0012】

【発明の概要】本発明に係るポリプロピレン組成物は、温度230℃、一定歪み下において、熔融粘弾性測定装置により、周波数0.05rad/secおよび10rad/sec

で測定される損失正接 $\tan \delta_{0.05}$ および $\tan \delta_{10}$ と、該損失正接測定周波数とから下記式(1)により求められるD値が3.5以上であることを特徴としている。

【0013】

【数2】

$$D = \frac{\log(0.05) - \log(10)}{\log(\tan \delta_{0.05}) - \log(\tan \delta_{10})} \dots (1)$$

【0014】上記D値が3.5以上である本発明に係るポリプロピレン組成物は、具体的には、次のような組成物が挙げられる。

(1) 135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が4.0~20dl/gであり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ(rrrr分率)が0.5以上であり、重量平均分子量(Mw)が550,000~3,000,000である超高分子量シンジオタクティックポリプロピレン0.1~50重量%と、135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.17~3.7dl/gであり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ(rrrr分率)が0.5以上であり、重量平均分子量(Mw)が10,000~500,000であるシンジオタクティックポリプロピレン50~99.9重量%とを含有してなるポリプロピレン組成物。

(2) 135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が4.0~20dl/gであり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ(rrrr分率)が0.5以上であり、重量平均分子量(Mw)が550,000~3,000,000である超高分子量シンジオタクティックポリプロピレン0.1~50重量%と、135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.15~3.2dl/gであり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドアイソタクティシティ(mmmm分率)が0.8以上であり、重量平均分子量(Mw)が10,000~550,000であるアイソタクティックポリプロピレン50~99.9重量%と含有してなるポリプロピレン組成物。

(3) 135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が3.5~20dl/gであり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドアイソタクティシティ(mmmm分率)が0.8以上であり、重量平均分子量(Mw)が650,

000~3,000,000である超高分子量アイソタクティックポリプロピレン0.1~50重量%と、135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.17~3.7dl/gであり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ(rrrr分率)が0.5以上であり、重量平均分子量(Mw)が10,000~500,000であるシンジオタクティックポリプロピレン50~99.9重量%と含有してなるポリプロピレン組成物。

【0015】前記の超高分子量シンジオタクティックポリプロピレン、超高分子量アイソタクティックポリプロピレン、高分子量シンジオタクティックポリプロピレン、および高分子量アイソタクティックポリプロピレンは、ホモポリプロピレンであってもよいし、また、プロピレンと40重量%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であってもよい。

【0016】本発明に係るポリプロピレン組成物は、1種以上のエラストマーを含有していてもよい。このようなエラストマーとしては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)、水添されていてもよい芳香族炭化水素系ブロック共重合体(B)、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体(C)、エチレン・ジエン共重合体(D)、およびエチレン・トリエン共重合体(E)から選ばれる少なくとも1種の共重合体が好ましい。

【0017】本発明に係る成形体は、前記のような本発明に係るポリプロピレン組成物からなる。

【0018】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るポリプロピレン組成物およびその成形体について具体的に説明する。

【0019】ポリプロピレン組成物

本発明に係るポリプロピレン組成物は、温度230℃、一定歪み下において、熔融粘弾性測定装置により、周波数0.05rad/secおよび10rad/secで測定される損失正接 $\tan \delta_{0.05}$ および $\tan \delta_{10}$ と、この損失正接測定周波数とから、下記式(1)により求められるD値が3.5以上、好ましくは4以上、さらに好ましくは5以上である。

$$D = \frac{\log(0.05) - \log(10)}{\log(\tan \delta_{0.05}) - \log(\tan \delta_{1.0})} \dots (I)$$

【0021】上記の損失正接 ( $\tan \delta$ ) 値は、具体的には下記のようにして求められる。ポリプロピレン組成物を、230℃でプレス成形して厚み2mm、半径12.5mmの円盤状シートに成形する。このシートを用い、溶融粘弾性測定装置（レオメトリックス社製RDS-I1）により230℃、一定歪み下、周波数0.05 rad/secにおける損失弾性率  $G''$  (MPa) および  $G'$  (MPa) と、周波数10 rad/secにおける損失弾性率  $G''$ 、 $G'$  を測定し、これらの損失弾性率から各周波数における損失正接 ( $\tan \delta = G''/G'$ ) 値を求め

る。

【0022】ポリプロピレン組成物において、上記のような一定歪み下における粘弾性損失正接の周波数依存性値Dが大きいほど、高分子量成分の含有量が多いと考えられる。

【0023】上記D値が3.5以上である本発明に係るポリプロピレン組成物は、具体的には、次のような組成物が挙げられる。

(1) 135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度  $[\eta]$  が4.0~20 dl/gであり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ (rrrr分率) が0.5以上であり、重量平均分子量 (Mw) が550,000~3,000,000である超高分子量シンジオタクティックポリプロピレン0.1~50重量%と、135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度  $[\eta]$  が0.17~3.7 dl/gであり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ (rrrr分率) が0.5以上であり、重量平均分子量 (Mw) が10,000~500,000であるシンジオタクティックポリプロピレン50~99.9重量%とを含有してなるポリプロピレン組成物。

(2) 135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度  $[\eta]$  が4.0~20 dl/gであり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ (rrrr分率) が0.5以上であり、重量平均分子量 (Mw) が550,000~3,000,000である超高分子量シンジオタクティックポリプロピレン0.1~50重量%と、135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度  $[\eta]$  が0.15~3.2 dl/gであり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連

鎖のペンタッドアイソタクティシティ (mmmm分率) が0.8以上であり、重量平均分子量 (Mw) が10,000~550,000であるアイソタクティックポリプロピレン50~99.9重量%と含有してなるポリプロピレン組成物。

(3) 135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度  $[\eta]$  が3.5~20 dl/gであり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドアイソタクティシティ (mmmm分率) が0.8以上であり、重量平均分子量 (Mw) が650,000~3,000,000である超高分子量アイソタクティックポリプロピレン0.1~50重量%と、135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度  $[\eta]$  が0.17~3.7 dl/gであり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ (rrrr分率) が0.5以上であり、重量平均分子量 (Mw) が10,000~500,000であるシンジオタクティックポリプロピレン50~99.9重量%と含有してなるポリプロピレン組成物。

【0024】【超高分子量シンジオタクティックポリプロピレン】 上記(1)および(2)で用いられる超高分子量シンジオタクティックポリプロピレンは、シンジオタクティックホモポリプロピレンであってもよいし、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であるシンジオタクティックポリプロピレンコポリマーであってもよい。

【0025】プロピレンと共重合させる他の $\alpha$ -オレフィンの好ましい例としては、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、シクロペンテン、ノルボルネン等のオレフィン類、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等のジエン類などが挙げられる。シンジオタクティックポリプロピレンコポリマーにおける他の $\alpha$ -オレフィン含有量は、40重量%以下、好ましくは0~30重量%、さらに好ましくは0~25重量%であることが望ましい。

【0026】上記超高分子量シンジオタクティックポリプロピレンは、135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度  $[\eta]$  が4.0~20 dl/g、好ましくは5~14 dl/gである。

【0027】また、超高分子量シンジオタクティックポ

リプロピレンは、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ (r r r r 分率) が0.5以上、好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.75以上である。

【0028】本発明で用いられる超高分子量シンジオタクティックポリプロピレンは、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が550,000~3,000,000、好ましくは800,000~3,000,000である。

【0029】また、超高分子量シンジオタクティックポリプロピレンの分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、通常2~8、好ましくは2~5である。上記の重量平均分子量および分子量分布は、0-クロロベンゼンを溶媒として用い、140℃におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) より測定して求めた値である。

【0030】上記のような超高分子量シンジオタクティックポリプロピレンは、たとえば特開平2-41303号公報、特開平2-41305号公報、特開平2-274703号公報、特開平2-274704号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平4-69394号公報に記載されているような互いに非対称な配位子を有する架橋型遷移金属化合物および助触媒からなるようなオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンを単独で重合、あるいはプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることにより調製することができる。

【0031】上記(共)重合方法は、スラリー重合法、塊状重合法、気相重合法のいずれでもよい。上記(1)および(2)のポリプロピレン組成物において、超高分子量シンジオタクティックポリプロピレンは、0.1~50重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは3~20重量%の割合で用いられる。これらのポリプロピレン組成物は、異なる重合器で製造された上記各ポリプロピレンを二軸押出機でブレンドして調製してもよいし、重合器中に連続的に触媒をフィードすることによって調製してもよく、また、多段重合器を用いて逐次重合を行なって調製してもよい。

【0032】【超高分子量アイソタクティックポリプロピレン】 上記(3)で用いられる超高分子量アイソタクティックポリプロピレンは、アイソタクティックホモポリプロピレンであってもよいし、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であるアイソタクティックポリプロピレンコポリマーであってもよい。

【0033】プロピレンと共重合させる他の $\alpha$ -オレフィンの好ましい例としては、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、シクロペンテン、ノルボルネン等のオレフィン類、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等のジエン類などが挙げられる。アイソタクティックポリプロピレンコポリマーにお

ける他の $\alpha$ -オレフィン含有量は、40重量%以下、好ましくは0~30重量%、さらに好ましくは0~25重量%であることが望ましい。

【0034】上記超高分子量アイソタクティックポリプロピレンは、135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度  $[\eta]$  が3.5~20 dl/g、好ましくは4~14 dl/g、さらに好ましくは5~14 dl/gである。

【0035】また、超高分子量アイソタクティックポリプロピレンは、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドアイソタクティシティ (mmmm 分率) が0.8以上、好ましくは0.85以上、さらに好ましくは0.90以上である。

【0036】このペンタッドアイソタクティシティは、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおけるピーク強度比  $[P_{\text{mmmm}}]/[P_w]$  として求められる。ここで、 $[P_{\text{mmmm}}]$  は、プロピレン単位のアイソタクチック結合5連鎖における第3単位目のメチル基ピーク強度であり、 $[P_w]$  は、全プロピレン単位のメチル基ピーク強度である。

【0037】本発明で用いられる超高分子量アイソタクティックポリプロピレンは、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が650,000~3,000,000、好ましくは800,000~3,000,000である。

【0038】また、超高分子量アイソタクティックポリプロピレンの分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、通常2~8、好ましくは3~6である。上記の重量平均分子量および分子量分布は、0-クロロベンゼンを溶媒として用い、140℃におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) より測定して求めた値である。

【0039】上記のような超高分子量アイソタクティックポリプロピレンは、たとえばWO97/45463号の国際公開公報に記載されているような高立体規則性のポリプロピレン製造用触媒の存在下に、プロピレンを単独で重合、あるいはプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることにより調製することができる。また、本重合する前に、いわゆる予備重合を行なってもよい。

【0040】上記(共)重合方法は、スラリー重合法、塊状重合法、気相重合法のいずれでもよい。上記(3)のポリプロピレン組成物において、超高分子量アイソタクティックポリプロピレンは、0.1~50重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは3~20重量%の割合で用いられる。このポリプロピレン組成物は、異なる重合器で製造された上記各ポリプロピレンを二軸押出機でブレンドして調製してもよいし、重合器中に連続的に触媒をフィードすることによって調製してもよく、また、多段重合器を用いて逐次重合を行なって調製してもよい。

【シンジオタクティックポリプロピレン】 上記(1)および(3)で用いられるシンジオタクティックポリプロ

ピレンは、シンジオタクティックホモポリプロピレンであってもよいし、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であるシンジオタクティックポリプロピレンコポリマーであってもよい。

【0041】プロピレンと共重合させる他の $\alpha$ -オレフィンの好ましい例としては、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、シクロペンテン、ノルボルネン等のオレフィン類、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等のジエン類などが挙げられる。シンジオタクティックポリプロピレンコポリマーにおける他の $\alpha$ -オレフィン含有量は、40重量%以下、好ましくは0~30重量%、さらに好ましくは0~25重量%であることが望ましい。

【0042】上記シンジオタクティックポリプロピレンは、135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.17~3.7dl/g、好ましくは1.0~3.7dl/g、さらに好ましくは1.3~3.7dl/gである。

【0043】また、シンジオタクティックポリプロピレンは、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドシンジオタクティシティ( $r r r r$ 分率)が0.5以上、好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.75以上である。

【0044】本発明で用いられるシンジオタクティックポリプロピレンは、重量平均分子量( $M_w$ )が10,000~500,000、好ましくは100,000~500,000、さらに好ましくは150,000~500,000である。

【0045】また、シンジオタクティックポリプロピレンの分子量分布( $M_w/M_n$ )は、通常2~8、好ましくは2~5である。上記の重量平均分子量および分子量分布は、0-クロロベンゼンを溶媒として用い、140℃におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)より測定して求めた値である。

【0046】上記のようなシンジオタクティックポリプロピレンは、たとえば特開平2-41303号公報、特開平2-41305号公報、特開平2-274703号公報、特開平2-274704号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平4-69394号公報に記載されているような互いに非対称な配位子を有する架橋型遷移金属化合物および助触媒からなるようなオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンを単独で重合、あるいはプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることにより調製することができる。

【0047】上記(共)重合方法は、溶液重合法、スラリー重合法、塊状重合法、気相重合法のいずれでもよい。上記(1)および(3)のポリプロピレン組成物に

おいて、シンジオタクティックポリプロピレンは、50~99.9重量%、好ましくは70~99重量%、さらに好ましくは80~97重量%の割合で用いられる。これらのポリプロピレン組成物は、上述したように、異なる重合器で製造された上記各ポリプロピレンを二軸押出機でブレンドして調製してもよいし、重合器中に連続的に触媒をフィードすることによって調製してもよく、また、多段重合器を用いて逐次重合を行なって調製してもよい。

【アイソタクティックポリプロピレン】上記(2)で用いられるアイソタクティックポリプロピレンは、アイソタクティックホモポリプロピレンであってもよいし、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であるアイソタクティックポリプロピレンコポリマーであってもよい。

【0048】プロピレンと共重合させる他の $\alpha$ -オレフィンの好ましい例としては、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、シクロペンテン、ノルボルネン等のオレフィン類、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等のジエン類などが挙げられる。アイソタクティックポリプロピレンコポリマーにおける他の $\alpha$ -オレフィン含有量は、40重量%以下、好ましくは0~30重量%、さらに好ましくは0~25重量%であることが望ましい。

【0049】上記アイソタクティックポリプロピレンは、135℃デカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.15~3.2dl/g、好ましくは0.8~3.0dl/g、さらに好ましくは1.2~3.0dl/gである。

【0050】また、アイソタクティックポリプロピレンは、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドアイソタクティシティ( $m m m m$ 分率)が0.8以上、好ましくは0.85以上、さらに好ましくは0.90以上である。

【0051】このペンタッドアイソタクティシティは、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおけるピーク強度比 $[P_{m m m m}]/[P_w]$ として求められる。ここで、 $[P_{m m m m}]$ は、プロピレン単位のアイソタクチック結合5連鎖における第3単位目のメチル基ピーク強度であり、 $[P_w]$ は、全プロピレン単位のメチル基ピーク強度である。

【0052】本発明で用いられるアイソタクティックポリプロピレンは、重量平均分子量( $M_w$ )が10,000~550,000、好ましくは100,000~500,000、さらに好ましくは150,000~500,000である。

【0053】また、アイソタクティックポリプロピレンの分子量分布( $M_w/M_n$ )は、通常2~8、好ましくは3~6である。上記の重量平均分子量および分子量分

布は、0-クロルベンゼンを溶媒として用い、140℃におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) より測定して求めた値である。

【0054】上記のような高分子量アイソタクティックポリプロピレンは、たとえばWO97/45463号の国際公開公報に記載されているような高立体規則性のポリプロピレン製造用触媒の存在下に、プロピレンを単独で重合、あるいはプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることにより調製することができる。また、本重合する前に、いわゆる予備重合を行なってもよい。

【0055】上記(共)重合方法は、スラリー重合法、塊状重合法、気相重合法のいずれでもよい。上記(2)のポリプロピレン組成物において、高分子量アイソタクティックポリプロピレンは、50~99.9重量%、好ましくは70~99重量%、さらに好ましくは80~97重量%の割合で用いられる。このポリプロピレン組成物は、上述したように、異なる重合器で製造された上記各ポリプロピレンを二軸押出機でブレンドして調製してもよいし、重合器中に連続的に触媒をフィードすることによって調製してもよく、また、多段重合器を用いて逐次重合を行なって調製してもよい。

【0056】本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記のような立体規則性の高い超高分子量ポリプロピレン成分およびポリプロピレン成分の他に、必要に応じて、1種以上のエラストマーを含有させることができる。

【0057】このようなエラストマーとしては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)、水添されていてもよい芳香族炭化水素系ブロック共重合体

(B)、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体

(C)、エチレン・ジエン共重合体(D)、およびエチレン・トリエン共重合体(E)から選ばれる少なくとも1種の共重合体が好ましい。

【0058】これらのエラストマーは、ポリプロピレン組成物全体100重量部に対し、通常0~100重量部の割合で用いられる。

【エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)】

本発明でエラストマーとして用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)としては、密度が0.860g/cm<sup>3</sup>以上0.895g/cm<sup>3</sup>未満、好ましくは0.860~0.890g/cm<sup>3</sup>であって、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 190℃、荷重2.16kg)が0.5~30g/10分、好ましくは1~20g/10分である軟質エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が望ましい。

【0059】エチレンと共重合させる $\alpha$ -オレフィンは、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンであり、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペ

ンテンなどが挙げられる。これらの内でも、炭素原子数3~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。これらの $\alpha$ -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いられる。

【0060】エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)は、エチレンから導かれる単位を60~90モル%の量で、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位を10~40モル%の量で含有していることが望ましい。

【0061】また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)は、これらの単位の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、他の重合性モノマーから導かれる単位を含有していてもよい。

【0062】このような他の重合性モノマーとしては、たとえばスチレン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナン等のビニル化合物類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；無水マレイン酸等の不飽和有機酸またはその誘導体；ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等の共役ジエン類；1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペンル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等の非共役ポリエン類などが挙げられる。

【0063】エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)は、このような他の重合性モノマーから導かれる単位を、10モル%以下、好ましくは5モル%以下、より好ましくは3モル%以下の量で含有していてもよい。

【0064】エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)としては、具体的には、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネンランダム共重合体、エチレン・1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1-オクテンランダム共重合体などが挙げられる。これらのうちでも、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1-オクテンランダム共重合体などが特に好ましく用いられる。これらの共重合体は、2種以上併用してもよい。

【0065】また、本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)は、X線回折法により測定される結晶化度が通常50%以下、好ましくは3

0%以下、さらに好ましくは20%以下である。

【0066】上記のようなエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体は、バナジウム系触媒、チタン系触媒またはメタロセン系触媒などを用いる従来公知の方法により製造することができる。エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)は、ポリプロピレン組成物全体100重量部に対し、通常0~100重量部、好ましくは0~50重量部、さらに好ましくは0~30重量部の割合で用いられる。エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)を上記のような割合で用いると、剛性および硬さと耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を調製できる組成物が得られる。

【0067】〔水添されていてもよい芳香族炭化水素系ブロック共重合体(B)〕本発明でエラストマーとして用いられる、水添されていてもよい芳香族炭化水素系ブロック共重合体(B)は、芳香族ビニルから導かれるブロック重合単位(X)と、共役ジエンから導かれるブロック重合単位(Y)とからなる芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体(B1)およびその水添物(B2)である。

【0068】このような構成の芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体(B1)の形態は、たとえば $X(YX)_n$ または $(XY)_n$ 〔nは1以上の整数〕で示される。このうち、 $X(YX)_n$ 、特に $X-Y-X$ の形態をとるブロック共重合体が好ましく、具体的には、ポリスチレン-ポリブタジエン(またはポリイソプレンまたはポリイソプレン・ブタジエン)-ポリスチレンの形態をとるスチレン系ブロック共重合体が好ましい。

【0069】このようなスチレン系ブロック共重合体では、ハードセグメントである芳香族ビニルブロック重合単位(X)が、共役ジエンブロック重合単位(Y)の橋かけ点として存在し物理架橋(ドメイン)を形成している。この芳香族ビニルブロック重合単位(X)間に存在する共役ジエンブロック重合単位(Y)は、ソフトセグメントであってゴム弾性を有している。

【0070】上記のようなブロック重合単位(X)を形成する芳香族ビニルとしては、具体的には、スチレンのほか、 $\alpha$ -メチルスチレン、3-メチルスチレン、p-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-ドデシルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレンなどのスチレン誘導体が挙げられる。これらのうちでは、スチレンが好ましい。

【0071】また、ブロック重合単位(Y)を形成する共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエンおよびこれらの組合せなどが挙げられる。これらのうち、ブタジエンまたはイソプレンまたはブタジエンとイソプレンとの組合せが好ましい。

【0072】この共役ジエンブロック重合単位(Y)が

ブタジエンとイソプレンとから導かれる場合には、イソプレンから導かれる単位を40モル%以上の量で含有していることが好ましい。

【0073】また、このようにブタジエン・イソプレン共重合単位からなる共役ジエンブロック重合単位(Y)は、ブタジエンとイソプレンとのランダム共重合単位、ブロック共重合単位またはテーパー共重合単位のいずれであってもよい。

【0074】上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体(B1)は、芳香族ビニルブロック重合単位(X)含有量が22重量%以下であり、好ましくは5~22重量%である。この芳香族ビニル重合単位の含有量は、赤外線分光法、NMR分光法などの常法によって測定することができる。

【0075】また、芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体(B1)のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 200℃、荷重2.16kg)は、通常5g/10分以上であり、好ましくは5~100g/10分である。

【0076】上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体(B1)の製造方法は、種々の方法により製造することができ、たとえば製造方法として、(1) n-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム化合物を開始剤として、芳香族ビニル化合物、次いで共役ジエンを逐次重合させる方法、(2)芳香族ビニル化合物次いで共役ジエンを重合させ、これをカップリング剤によりカップリングさせる方法、(3)リチウム化合物を開始剤として、共役ジエン、次いで芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法などを挙げることができる。

【0077】また、芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物(B2)は、上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体(B1)を公知の方法により水添することにより得ることができる。芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物(B2)は、通常、水添率が90%以上である。

【0078】この水添率は、共役ジエンブロック重合単位(Y)中の炭素-炭素二重結合の全量を100%としたときの値である。このような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物(B2)としては、具体的には、スチレン・イソプレンブロック共重合体の水添物(SEP)、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体の水添物(SEPS; ポリスチレン・ポリエチレン/プロピレン・ポリスチレンブロック共重合体)、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物(SEBS; ポリスチレン・ポリエチレン/ブチレン・ポリスチレンブロック共重合体)などが挙げられ、より具体的には、HYBRAR〔クラレ(株)製〕、クレイトン〔シェル化学(株)製〕、キャリフレックスTR〔シェル化学(株)製〕、ソルブレン〔フィリップスペトロリファム社製〕、ユーロブレンSOLT〔アニッチ社製〕、タフブレン〔旭化成工業(株)製〕、ソルブレン

ーT [日本エラストマー社製]、JSR-TR [日本合成ゴム(株)製]、電化STR [電気化学工業(株)製]、クイントック [日本ゼオン(株)製]、クレイトンG [シェル化学(株)製]、タフテック [旭化成工業(株)製] (以上商品名)などが挙げられる。

【0079】芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物(B2)としては、これらのうちでもSEBS、SEPSが好ましく用いられる。水添されていてもよい芳香族炭化水素系ブロック共重合体(B)は、ポリプロピレン組成物全体100重量部に対し、通常0~100重量部、好ましくは0~50重量部、さらに好ましくは0~30重量部の割合で用いられる。このブロック共重合体(B)を上記のような割合で用いると、剛性および硬度と耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を調製できる組成物が得られる。

【0080】<エチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体(C)>本発明でエラストマーとして用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体(C)は、炭素原子数3~10のオレフィンから誘導される構成単位0~20モル%と、エチレンから誘導される構成単位100~80モル%とからなる結晶性ポリエチレン部と、炭素原子数2~20のオレフィンから誘導される構成単位を2種以上含む、低結晶性共重合体部または非晶性共重合体部とからなる。

【0081】本発明では、エチレンから誘導される構成単位が30~95モル%の量で含有され、炭素原子数3~20のオレフィンから誘導される構成単位が70~5モル%の量で含有されているエチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体が好ましい。特にエチレンから誘導される構成単位が60~90モル%の量で含有され、炭素原子数3~20のオレフィンから誘導される構成単位が40~10モル%の量で含有されているエチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体が好ましい。

【0082】ここで、炭素原子数3~20のオレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラドデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどが挙げられる。

【0083】上記の炭素原子数3~20のオレフィンまたはエチレンから誘導される構成単位は、2種以上含有されていてもよい。また、本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体は、炭素原子数4~20のジエン化合物から誘導される構成単位を5モル%以下の量で含有していてもよい。

【0084】このようなジエン化合物としては、具体的

には、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、イソプレン、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどが挙げられる。

【0085】エチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体(C)は、ポリプロピレン組成物全体100重量部に対し、通常0~100重量部、好ましくは0~50重量部、さらに好ましくは0~30重量部の割合で用いられる。このエチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体(C)を上記のような割合で用いると、剛性および硬度と耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を調製できる組成物が得られる。

【0086】<エチレン・ジエン共重合体(D)>本発明でエラストマーとして用いられるエチレン・ジエン共重合体(D)は、エチレンとジエンとのランダム共重合体である。

【0087】エチレンと共重合させるジエンとしては、具体的には、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン等の非共役ジエン；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエンが挙げられる。これらの内では、ブタジエン、イソプレン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネンが好ましい。これらのジエンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0088】本発明で用いられるエチレン・ジエン共重合体(D)において、ジエンから導かれる構成単位の含有割合は、通常0.5~5モル%、好ましくは1~4モル%、さらに好ましくは1~3モル%の範囲内にあることが望ましい。ヨウ素価は、通常3~35、好ましくは6~30、さらに好ましくは6~22であることが望ましい。また、エチレン・ジエン共重合体(D)の135℃のデカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、1~5dl/g、好ましくは1~4.5dl/g、さらに好ましくは1~4dl/gの範囲内にあることが望ましい。

【0089】上記のようなエチレン・ジエン共重合体(D)は、密度(ASTM D1505)が0.85~0.90g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.85~0.89g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.85~0.88g/cm<sup>3</sup>であり、メルトフローレート(ASTM D1238, 190℃、荷重2.1



6kg)が0.01~50g/10分、好ましくは0.05~10g/10分、さらに好ましくは0.1~5g/10分であることが望ましい。

【0090】また、エチレン・ジエン共重合体(D)のX線回折法により測定される結晶化度は、通常30%以下、好ましくは0~25%、さらに好ましくは0~20%である。

【0091】上記のようなエチレン・ジエン共重合体(D)は、従来公知の方法、たとえばバナジウム触媒あるいはメタロセン触媒を用いた溶液重合法により調製することができる。

【0092】エチレン・ジエン共重合体(D)は、プロピレン共重合体組成物全体100重量部に対し、通常0~100重量部、好ましくは0~50重量部、さらに好ましくは0~30重量部の割合で用いられる。エチレン・ジエン共重合体(D)を上記のような割合で用いると、剛性および硬度と耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を調製できる組成物が得られる。

【0093】<エチレン・トリエン共重合体(E)>本発明でエラストマーとして用いられるエチレン・トリエン共重合体(E)は、エチレンとトリエンとのランダム共重合体である。

【0094】エチレンと共重合させるトリエンとしては、具体的には、6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン、6,9-ジメチル-1,5,8-デカトリエン、6,8,9-トリメチル-1,5,8-デカトリエン、6-エチル-10-メチル-1,5,9-ウンデカトリエン、4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、7-エチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、4-エチリデン-1,6-デカジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-デカジエン、7-メチル-6-プロピル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-1,7-ノナジエン、8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン、4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン等の非共役トリエン；1,3,5-ヘキサトリエン等の共役トリエンなどが挙げられる。これらのトリエンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0095】上記のようなトリエンは、たとえばEP0691354A1公報、WO96/20150号公報に記載されているような従来公知の方法によって調製することができる。

【0096】本発明で用いられるエチレン・トリエン共重合体(E)において、トリエンから導かれる構成単位の含有割合は、通常0.5~5モル%、好ましくは1~4モル%、さらに好ましくは1~3モル%の範囲内にあることが望ましい。ヨウ素価は、通常7~70、好ましくは10~60、さらに好ましくは10~40であるこ

とが望ましい。

【0097】また、エチレン・トリエン共重合体(E)の135℃のデカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、1~5dl/g、好ましくは1~4.5dl/g、さらに好ましくは1~4dl/gの範囲内にあることが望ましい。

【0098】上記のようなエチレン・トリエン共重合体(E)は、密度(ASTM D1505)が0.85~0.90g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.85~0.89g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.85~0.88g/cm<sup>3</sup>であり、メルトフローレート(ASTM D1238, 190℃、荷重2.16kg)が0.01~50g/10分、好ましくは0.05~10g/10分、さらに好ましくは0.1~5g/10分であることが望ましい。

【0099】また、エチレン・トリエン共重合体(E)のX線回折法により測定される結晶化度は、通常30%以下、好ましくは0~25%、さらに好ましくは0~20%である。

【0100】上記のようなエチレン・トリエン共重合体(E)は、従来公知の方法、たとえば特開平9-71618号公報、特開平8-325334号公報に記載されている方法により調製することができる。

【0101】エチレン・トリエン共重合体(E)は、ポリプロピレン組成物全体100重量部に対し、通常0~100重量部、好ましくは0~50重量部、さらに好ましくは0~30重量部の割合で用いられる。エチレン・トリエン共重合体(E)を上記のような割合で用いると、剛性および硬度と耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を調製できる組成物が得られる。

【0102】[その他の成分]本発明においては、ポリプロピレン組成物中に、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、公知の充填剤、顔料、核剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤、架橋剤、分散剤、金属セッケン、ワックス等の滑剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、ウエルド強度改良材などの添加剤を添加することができる。

【0103】[ポリプロピレン組成物]本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記のような各成分を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダーなどに装入して混練した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで熔融混練することによって得られる。

【0104】これらのうちでも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質のポリプロピレン組成物を得ることができるので好ましい。

【0105】上記のような各成分は、優れた分散性で混練することができ、均質なポリプロピレン組成物を得る

ことができる。上記のようにして得られる、本発明に係るポリプロピレン組成物は、メルトフローレート (ASTM D 1238, 230℃、荷重2.16kg) が、通常0.05~50 g/10分、好ましくは0.5~10 g/10分、さらに好ましくは1.0~10 g/10分である。

【0106】本発明に係るプロピレン組成物のメルトテンション (MT) は、通常1.4~20 g、好ましくは1.4~15 gであり、フィルム成形性等の成形性に優れている。なお、このメルトテンション (MT) は、メルトテンションテスター [(株) 東洋精機製作所製] により、測定温度230℃、押出速度15 mm/分の条件下で押し出されるストランドを一定速度 (22 mm/分) で引き取る際にフィラメントにかかる張力として求めた。

#### 【0107】成形体

上記のような本発明に係るポリプロピレン組成物は、従来公知のポリオレフィン用途に広く用いることができるが、特にポリオレフィン組成物をたとえばシート、未延伸または延伸フィルム、フィラメント、他の種々形状の成形体に成形して利用することができる。

【0108】成形体としては具体的には、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、カレンダー成形、発泡成形などの公知の熱成形方法により得られる成形体が挙げられる。以下に数例挙げて成形体を説明する。

【0109】本発明に係る成形体がたとえば押出成形体である場合、その形状および製品種類は特に限定されないが、たとえばシート、フィルム (未延伸)、パイプ、ホース、電線被覆、フィラメントなどが挙げられ、特にシート、フィルム、フィラメントなどが好ましい。

【0110】ポリプロピレン組成物を押出成形する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、たとえば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギャ押出機などを用いて、熔融したポリプロピレン組成物をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム (未延伸) などに成形することができる。

【0111】延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム (未延伸) を、たとえばテンター法 (縦横延伸、横縦延伸)、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。

【0112】シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延伸の場合には通常20~70倍程度、また一軸延伸の場合には通常2~10倍程度である。延伸によって、厚み5~200  $\mu$ m程度の延伸フィルムを得ることが望ましい。

【0113】また、フィルム状成形体として、インフレーションフィルムを製造することもできる。インフレーション

成形時にはドローダウンを生じにくい。上記のような本発明に係るポリプロピレン組成物からなるシートおよびフィルム成形体は、帯電しにくく、引張弾性率などの剛性、耐熱性、耐衝撃性、耐老化性、透明性、透視性、光沢、剛性、防湿性およびガスバリアー性に優れており、包装用フィルムなどとして幅広く用いることができる。特に防湿性に優れるため、薬品の錠剤、カプセルなどの包装に用いられるプレスルーパック (press through pack) などに好適に用いられる。

【0114】また、フィラメント成形体は、たとえば熔融したポリプロピレン組成物を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。このようにして得られたフィラメントを、さらに延伸してもよい。この延伸は、フィラメントの少なくとも一軸方向が分子配向する程度に行なえばよく、通常5~10倍程度の倍率で行なうことが望ましい。本発明に係るポリプロピレン組成物からなるフィラメントは帯電しにくく、また剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れている。

【0115】射出成形体は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、ポリプロピレン組成物を種々の形状に射出成形して製造することができる。本発明に係るポリプロピレン組成物からなる射出成形体は帯電しにくく、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れており、自動車内装用トリム材、自動車用外装材、家電製品のハウジング、容器など幅広く用いることができる。

【0116】ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、ポリプロピレン組成物をブロー成形することにより製造することができる。たとえば押出ブロー成形では、上記ポリプロピレン組成物を樹脂温度100℃~300℃の熔融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度130℃~300℃で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。延伸 (ブロー) 倍率は、横方向に1.5~5倍程度であることが望ましい。

【0117】また、射出ブロー成形では、上記ポリプロピレン組成物を樹脂温度100℃~300℃でパリソン金型に射出してパリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度120℃~300℃で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。延伸 (ブロー) 倍率は、縦方向に1.1~1.8倍、横方向に1.3~2.5倍であることが望ましい。

【0118】本発明に係るポリプロピレン組成物からなるブロー成形体は、剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れるとともに防湿性にも優れている。プレス成形体としてはモールドスタンピング成形体が挙げられ、たとえば基材と表皮材とを同時にプレス成形して両者を複合一体化成形 (モールドスタンピング成形) する際の基材を本発

明に係るポリプロピレン組成物で形成することができる。

【0119】このようなモールドスタンピング成形体としては、具体的には、ドアトリム、リアパッケージトリム、シートバックガーニッシュ、インストルメントパネルなどの自動車用内装材が挙げられる。

【0120】本発明に係るポリプロピレン組成物は、高剛性を示し、たとえばエラストマー成分を含有していても十分に高い剛性を示すので、種々の高剛性用途に用いることができる。たとえば特に自動車内外装材、家電のハウジング、各種容器などの用途に好適に利用することができる。

【0121】本発明に係るポリプロピレン組成物からなるプレス成形体は帯電しにくく、剛性、耐熱性、耐衝撃性、耐老化性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。

#### 【0122】

【発明の効果】本発明に係るポリプロピレン組成物は、成形性、特にカレンダー成形性、押出成形性、ブロー成形性に優れ、従来のポリプロピレン組成物に比べ、耐衝撃性および透明性に優れたフィルム等の成形体を製造することができる。

【0123】このような効果を有する、本発明に係るポリプロピレン組成物は、食品包装材、自動車内装材、家電製品、容器、日用品などの用途に好適に利用することができる。

#### 【0124】

【実施例】なお下記の実施例、比較例において、ポリマーの組成、物性などは下記の方法により測定した。

##### (1) 極限粘度 $[\eta]$

極限粘度  $[\eta]$  は、135℃デカラヒドロナフタレン中で測定した。

##### (2) 重量平均分子量 ( $M_w$ ) および数平均分子量 ( $M_n$ )

重量平均分子量 ( $M_w$ ) および数平均分子量 ( $M_n$ ) は、 $\alpha$ -クロロベンゼンを溶媒として用い、140℃におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) より測定して求めた。

##### (3) 溶融粘弾性指標 D 値

ポリプロピレン組成物から230℃でプレス成形した厚み2mm、半径12.5mmの円盤状シートについて、溶融粘弾性測定装置 (レオメトリックス社製RDS-II) を

用い、230℃、一定歪み下において、周波数0.05 rad/secにおける損失弾性率  $G''$  (MPa) および  $G''$

(MPa) と、周波数10 rad/secにおける損失弾性率  $G''$  (MPa) および  $G''$  (MPa) を測定し、これらの損失弾性率から各周波数における損失正接 ( $\tan \delta = G'' / G'$ ) 値を測定した。

【0125】この各周波数と損失正接値とから、前記式で示される溶融粘弾性指標 D 値を求めた。

##### (4) メルトテンション (MT)

メルトテンションテスター (株) 東洋精機製作所製により、測定温度230℃、押出速度15mm/分の条件下で、押出されるストランドを一定速度 (22mm/分) で引き取る際にフィラメントにかかる張力として求めた。

##### (5) エルメンドルフ引裂き強度

エルメンドルフ引裂き強度は、ASTM D-1922に準じて、23℃で横方向の引裂き強度を測定した。

##### (6) フィルムインパクト強度 (耐衝撃性)

フィルムインパクト強度は、ASTM D 3420に準じて、23℃の雰囲気下で測定した値をフィルムの厚みで除した値をフィルムインパクト強度とした。

##### (7) ヘイズ (透明性)

ヘイズは、ASTM D 1003に準拠して測定した。

##### (8) 融点 ( $T_m$ )

DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を  $T_m$  とする。

【0126】示差走査熱量計 (DSC) を用いて、試料をアルミバンに詰め、100℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、10℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

【0127】また、実施例等で用いたシンジオタクティックポリプロピレン、超高分子量シンジオタクティックポリプロピレン、アイソタクティックポリプロピレンは、それぞれ第1表、第2表、第3表に示す通りであり、超高分子量アイソタクティックポリプロピレン、エラストマー (エチレン・1-オクテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネンランダム共重合体は、下記の通りである。

#### 【0128】

##### 【表1】

第1表

	シンジオタクティックポリプロピレン		
	SPP-1	SPP-2	SPP-6
Mw	110000	90000	180000
Mw/Mn	4	4	2.3
rrrr分率	0.75	0.77	0.75
MFR (g/10分)	13	38	1.5
[ $\eta$ ] (dl/g)	1.2	1.0	1.7

【0129】

【表2】

第2表

	超高分子量シンジオタクティックポリプロピレン		
	SPP-3	SPP-4	SPP-5
Mw	1600000	840000	1100000
Mw/Mn	3.7	3.8	4
rrrr分率	0.71	0.78	0.75
[ $\eta$ ] (dl/g)	9.2	5.6	6.9
エチレン含量 [wt%]	1	1	2

【0130】

【表3】

第3表

	アイソタクティックポリプロピレン		
	IPP-1	IPP-2	IPP-3
Mw	320000	270000	180000
Mw/Mn	4.4	3.9	3.4
mmmm分率	0.95	0.96	0.95
MFR (g/10分)	2.1	8.5	22
エチレン含量 [wt%]	2	2	2
1-ブテン含量 [wt%]	3	3	2

【0131】 超高分子量アイソタクティックポリプロピレン (IPP-4)

- ・Mw = 1400000
- ・Mw/Mn = 4.2
- ・mmmm分率 = 0.94
- ・MFR = 7.1 g/10分
- ・エチレン含量 = 2モル%
- ・1-ブテン含量 = 1モル%

エラストマー (EOR)

- ・密度 = 0.870 g/cm<sup>3</sup>
- ・MFR (190℃) = 5 g/10分
- ・エチレン含量 = 86モル%
- ・1-オクテン含量 = 14モル%

エラストマー (EPT)

- ・商品名 三井EPT4070、三井化学(株)製のエ

共重合体

- ・MFR (230℃) = 0.2 g/10分
- ・密度 = 0.86 g/cm<sup>3</sup>
- ・ヨウ素価 = 22
- ・エチレン含量 = 68モル%

【0132】

【実施例1】 重合によって得られた上記のシンジオタクティックポリプロピレン (SPP-1) と超高分子量シンジオタクティックポリプロピレン (SPP-3) とを、9/1の重量比で、30mmφの二軸押出機にてブレンドした。得られたブレンド物を適宜、分割して一對の8インチロール (表面温度150℃) で20分間混練し、ポリプロピレン組成物を調製した。

【0133】 このポリプロピレン組成物について、密

度、MFR (230℃)、MwおよびMw/Mnを測定した。また、このポリプロピレン組成物を230℃にて圧縮成型してシートを作製し、その融点(Tm)とヘイズを測定した。さらにまた、このポリプロピレン組成物を液体窒素で冷却した後クラッシャーで粉碎し、MTを測定した。これらの結果を第4表に示す。

【0134】この実施例1では、第4表から明らかなように、透明性に優れ、メルトテンション(MT)の高いポリプロピレン組成物が得られた。

【0135】

【比較例1】実施例1で得られたポリプロピレン組成物の代わりに、上記のアイソタクティックポリプロピレン(IPP-1)のみを用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第4表に示す。

【0136】この比較例1では、第4表から明らかなように、アイソタクティックポリプロピレン(IPP-1)は、透明性が悪く、メルトテンション(MT)も低い値であった。

【0137】

【比較例2】実施例1で得られたポリプロピレン組成物の代わりに、上記のシンジオタクティックポリプロピレン(SPP-6)のみを用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第4表に示す。

【0138】この比較例2では、第4表から明らかなように、シンジオタクティックポリプロピレン(SPP-6)は、透明性には優れていたが、メルトテンション(MT)は低い値であった。

【0139】

【実施例2~5】第4表に示すポリプロピレンを、第4表に示す重量比で、実施例1と同様な方法でブレンドし、ポリプロピレン組成物を調製した。以下、実施例1と同様に行なった。

【0140】実施例2~5では、比較例1、2によりも、メルトテンション(MT)の高いポリプロピレン組成物が得られた。

【0141】

【実施例6】実施例1で得られたポリプロピレン組成物を液体窒素で冷却した後、クラッシャーで粉碎し、得ら

れた粉碎物と上記エラストマー(EOR)とを60/40の重量比で、二軸押出機を用いてブレンドし、造粒し、ポリプロピレン/エラストマー組成物のペレットを得た。

【0142】次いで、このペレットをTダイを装着した20mmφ一軸押出機を用い、キャストフィルムを成形した。このフィルム成形は、押出機温度190℃、冷却ロールの表面温度60℃の条件で行なった。上記のようにして得られたフィルムの厚みは55μmであった。

【0143】実施例6では、第5表から明かなように、優れた耐衝撃性と引裂き強度、および透明性を有するフィルムが得られた。

【0144】

【実施例7】実施例1で得られたポリプロピレン組成物を液体窒素で冷却した後、クラッシャーで粉碎し、得られた粉碎物と上記エラストマー(EPT)とを60/40の重量比で、二軸押出機を用いてブレンドし、造粒し、ポリプロピレン/エラストマー組成物のペレットを得た。

【0145】次いで、このペレットをTダイを装着した20mmφ一軸押出機を用い、キャストフィルムを成形した。このフィルム成形は、押出機温度190℃、冷却ロールの表面温度60℃の条件で行なった。上記のようにして得られたフィルムの厚みは65μmであった。

【0146】実施例7では、第5表から明かなように、優れた耐衝撃性、および透明性を有するフィルムが得られた。

【0147】

【比較例3】シンジオタクティックポリプロピレン(SPP-6)とエラストマー(EOR)とを60/40の重量比で、実施例6と同様にして、ポリプロピレン/エラストマー組成物を調製した。

【0148】次いで、この組成物を用い、実施例6と同様にして、厚み60μmのキャストフィルムを成形した。比較例3で得られたフィルムは、第5表から明かなように、耐衝撃性と透明性に劣っていた。

【0149】

【表4】

第4表

	実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ブレンド重量比 (2成分)	SPP-1/SPP-3 =9/1	IPP-1	SPP-6	IPP-2/SPP-4 =9/1	IPP-3/SPP-5 =9/1	SPP-2/SPP-4 =85/15	SPP-2/IPP-4 =85/15
D値	9.46	3.4	1.52	4.71	7.2	6.7	9.1
MFR [g/10分]	2.2	2.1	1.5	2.8	4.2	4.8	4.0
Mw	290000	320000	180000	330000	320000	220000	304000
Mw/Mn	7.2	4.4	2.3	4.4	4.7	6.9	9.5
シートの厚み [mm]	0.98	0.99	0.98	0.92	0.96	0.95	0.98
Tm [℃]	125	145	127	142	146	124	126
ヘイズ [%]	14	67	16	46	47	14	11
MT [g]	10.1	1.23	0.57	1.5	2.3	2.7	5.2

【0150】

【表5】

第5表

	実施例6	実施例7	比較例3
組成物			
ポリプロピレン成分 (PP)	SPP-1/SPP-3=9/1	SPP-1/SPP-3=9/1	SPP-6
エラストマー成分 (EL)	EOR	EPT	EOR
PP/ELブレンド重量比	60/40	60/40	60/40
フィルム			
厚み [ $\mu\text{m}$ ]	55	65	60
フィルムインパクト強度 [ $\text{KJ}/\text{m}$ ]	20	18	14
エルメンドルフ引裂き強度 [ $\text{N}/\text{cm}$ ]	820	620	630
ヘイズ [%]	5.7	6.1	7.1

フロントページの続き

(72)発明者 松 永 慎 也

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72)発明者 山 下 正 洋

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA10 AA15X AA20 AA20X

AA21X AA81 AA88 AF20Y

AF43Y AF53Y BA01 BB04

BB06 BB07 BB09 BC01

4J002 BB053 BB103 BB121 BB122

BB141 BB142 BB151 BB152

BB153 BP013 BP023 BP033

GG01 GN00 GQ00